

## Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes

G. F. Brito\*, P. Agrawal, E. M. Araújo, T. J. A. Mélo

Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – PB

(Recebido em 05/01/2011; revisado em 30/05/2011; aceito em 31/09/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Produtos confeccionados a partir de materiais poliméricos não biodegradáveis, provenientes de fontes fósseis, têm se tornado um problema devido ao crescente número de descartes sem fins apropriados, e ao longo tempo de degradação desses materiais no meio ambiente. Este trabalho de revisão tem o objetivo de divulgar polímeros com menor impacto ambiental, abordando temas como: biopolímeros, polímeros biodegradáveis, polímeros verdes, o mercados destes polímeros no Brasil, sustentabilidade, biodegradação, compostagem e oxo-biodegradação. Deste modo espera-se contribuir com a divulgação do uso destes materiais em pesquisas científicas e aplicações tecnológicas de maneira a colaborar para um desenvolvimento sustentável.

**Palavras-chave:** Biopolímeros; polímeros biodegradáveis; polímeros verdes.

### Abstract:

Non biodegradable polymeric products made from fossil resources have become a problem due to the increasing number of discharges without proper destination, and their slow degradation rate in environmental conditions. This review intends to disclose polymers with lower environmental impact, addressing topics such as: biopolymers, biodegradable polymers, green polymers, the market of these polymers in Brazil, sustainability, biodegradation, composting and oxo-biodegradation. Thus, it is expected to contribute to the encouragement of the use of these materials in scientific research and technological applications in order to collaborate to sustainable development.

**Keywords:** Biopolymers; biodegradable polymers; green polymers.

## 1. Introdução

O consumo de produtos plásticos ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material os quais se acumulam pelos aterros gerando problemas ambientais consideráveis [1]. Os plásticos ou polímeros não biodegradáveis contribuem bastante para esses problemas, pelo fato de possuírem elevada resistência a degradação demorando anos para se decompor. Portanto, pesquisadores e indústria vêm buscando alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados com plásticos. Dentre as alternativas estão o reaproveitamento e a reciclagem, práticas que vêm aumentando com o tempo. A conscientização de um descarte e destino adequados também é de fundamental importância. Recentemente a produção e utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surge como mais uma alternativa, a qual, devido sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão.

Este trabalho tem por objetivo fazer uma revisão da literatura sobre os polímeros com menor impacto ambiental,

abordando temas como: biopolímeros; polímeros biodegradáveis; polímeros verdes; o mercado destes polímeros no Brasil; sustentabilidade; biodegradação; compostagem; e, oxo-biodegradação. Deste modo espera-se divulgar o uso destes materiais em pesquisas científicas e aplicações tecnológicas de maneira a contribuir para um desenvolvimento sustentável.

## 2. Biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras [2]. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo o qual leva milhares de anos para se formar. Alguns fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço.

\*Email: [gustavo\\_brito@hotmail.com](mailto:gustavo_brito@hotmail.com) (G. F. Brito)

Outro fator preponderante é a não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo, pois contribui para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado que levará de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza.

Alguns biopolímeros apresentam grande potencial para substituição, em determinadas aplicações, de polímeros provenientes de fontes fósseis. A Tabela 1 apresenta a possibilidade de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros. Os biopolímeros apresentados na tabela são o amido, o poli(ácido láctico) – PLA, o polihidroxibutirato – PHB, e o polihidroxibutirato-*co*-polihidroxihexanoato – PHBHx.

Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações [4]. Para isso, blendas [5-9], compósitos [10-12], nanocompósitos [13-18], têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação.

Tabela 1. Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros, adaptado de [3]

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHBHx	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substitui.

### 3. Polímeros Biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas [19], podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação [20]. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-*co*-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas [20-22]. Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. A Figura 1 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

Dentre os polímeros biodegradáveis, os que têm atraído mais atenção são os obtidos a partir de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) após compostagem, e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 2 [22].

### 4. Polímeros Verdes

Vários autores [24-27] utilizam o adjetivo verde para se referirem a polímeros que durante sua síntese, processamento

ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. Entretanto, neste trabalho estes polímeros são classificados como polímeros sustentáveis, tema que será abordado no tópico sobre sustentabilidade. O termo polímero verde será atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Desta forma para diferenciar o polímero obtido a partir de matéria-prima de fonte renovável do obtido do a partir de matéria-prima de fontes fósseis, o adjetivo verde é acrescentado ao nome do polímero. Exemplos de polímeros verdes são o polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), os quais mantêm as mesmas características dos obtidos polímeros obtidos de fontes fósseis. Nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis, entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros.

O primeiro polietileno verde, PE verde, foi produzido no Brasil, a partir do etanol da cana-de-açúcar. A tecnologia foi desenvolvida no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem ([www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)), empresa brasileira que atua no setor petroquímico. O produto foi certificado por um dos principais laboratórios internacionais, o Beta Analytic, como contendo 100% de matéria-prima renovável [28-31].

Assim como o polietileno verde, o policloreto de vinila verde, PVC verde, é também produzido a partir do etanol de cana-de-açúcar. No Brasil a empresa responsável por sua produção é a Solvay Indupa ([www.solvayindupa.com](http://www.solvayindupa.com)), multinacional belga.

O processo de obtenção de eteno a partir de etanol proveniente de fonte renovável ocorre através da desidratação

do álcool na presença de catalisadores. Os contaminantes gerados no processo são removidos através de sistemas apropriados de purificação. Como subprodutos são gerados apenas água e uma pequena quantidade de componentes oxigenados. O efluente aquoso pode ser facilmente tratado e reutilizado em diferentes etapas agrícolas ou do processo

industrial [31,32]. Como consequência do alto rendimento da desidratação, do uso sinérgico dos fluxos de subprodutos e da possibilidade de usar as plantas e equipamentos de polimerização já existentes, os polímeros verdes apresentam custo competitivo [32].

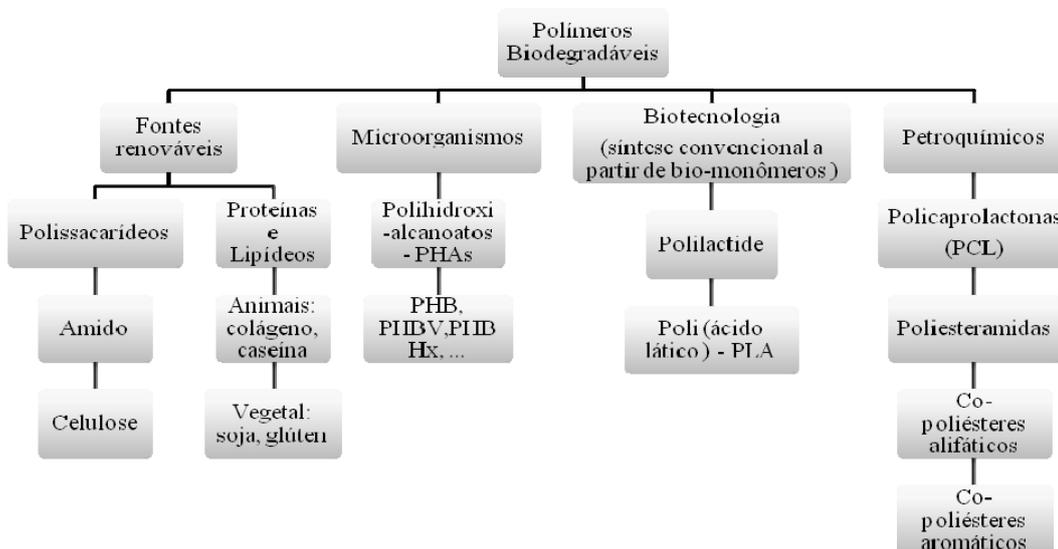


Figura 1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção. Adaptado de [23].

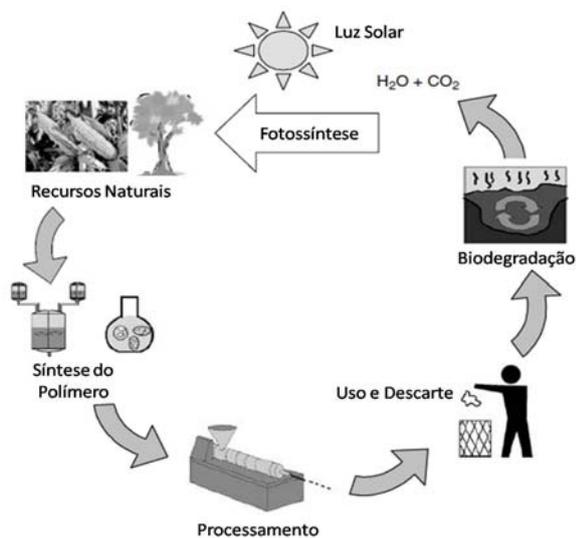


Figura 2. Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis. Adaptado de [20].

A produção dos polímeros verdes, além de absorver CO<sub>2</sub> da atmosfera, também reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos plásticos. Segundo dados [32], para cada tonelada de polietileno verde produzido, uma média de 2,5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é removida da atmosfera, ao invés de 2,5 toneladas de

CO<sub>2</sub> liberadas por um polietileno produzido a partir de matéria-prima fóssil, como a nafta petroquímica. A tendência mundial de redução das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem impulsionado a demanda no mercado por plásticos de origem vegetal. O PE e o PVC verde podem também contribuir significativamente para a redução do efeito estufa [30-32].

O eteno obtido a partir do etanol possui pureza adequada para qualquer processo de polimerização e permite a obtenção de qualquer tipo de polietileno, polietileno de alta densidade – PEAD, polietileno de baixa densidade – PEBD, polietileno de ultra-alto peso molecular – PEUAPM e polietileno de baixa densidade linear – PEBDL, com 100% de matéria-prima renovável [33]. O PVC é um composto químico formado por 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio) e 43% de eteno (que vem do petróleo), fato pelo qual já é considerado um plástico não totalmente derivado do petróleo [34].

Devido aos polímeros verdes possuírem características equivalentes às dos polímeros convencionais [31,32], suas aplicações são as mesmas da resina proveniente do petróleo. O polietileno é aplicado na produção de garrafas, filmes, sacolas plásticas, caixas, artigos de higiene pessoal e doméstica, e componentes automotivos [28,29,32]. O PVC é encontrado em aplicações como produtos médico-hospitalares, embalagens para alimentos, materiais usados na construção civil e até em peças de alta tecnologia utilizadas em equipamentos espaciais. Estas são vantagens apresentadas pelos polímeros verdes em relação aos demais biopolímeros que possuem aplicações mais restritas [32].

Após o final de sua vida útil, os produtos verdes podem ser reutilizados, reciclados ou enviados para sistemas de reciclagem energética, com a principal vantagem de gerar emissão neutra de carbono porque o CO<sub>2</sub> liberado veio originalmente da atmosfera e será novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra [32].

### 5. Sustentabilidade

Devido suas características os biopolímeros, os polímeros biodegradáveis e os polímeros verdes, se enquadram bem no conceito de sustentabilidade, que segundo a comissão mundial do meio-ambiente e desenvolvimento (*World Commission on Environment and Development - WCED*), diz que um desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem as suas necessidades [35-37]. A Figura 3 ilustra um esquema que apresenta os três pilares do desenvolvimento sustentável, que são o desenvolvimento econômico e social e a proteção ambiental, indicando que o mesmo é obtido quando há uma sinergia entre os pilares [37-39]. Cabe aqui também introduzir o conceito de polímeros sustentáveis, que são polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais [40].

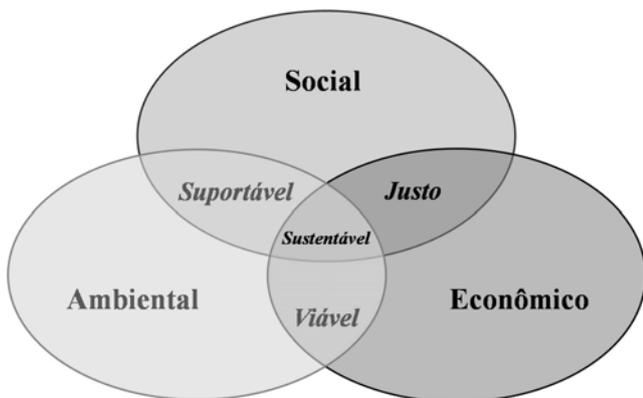


Figura 3: Esquema do desenvolvimento sustentável. Sinergia entre os pilares constituintes.

### 6. Mercado dos Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes no Brasil

O mercado dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes é ainda incipiente no Brasil, contudo, uma produção em larga escala é esperada no país. Algumas dificuldades a serem superadas são o nível de consciência de utilização destes polímeros, que no Brasil é ainda muito baixo, representando um desafio considerável, e o seu custo e desempenho comparado aos das resinas convencionais.

O mercado atual de biopolímeros e polímeros biodegradáveis no Brasil é representado pelos seguintes fornecedores: Cargill (PLA); Biomater (amido); PHB Industrial (PHB, PHB-HV); Basf (Ecoflex®, blenda de

Ecoflex®/Amido – Ecobras® e blenda de Ecoflex®/PLA – Ecovio®); Corn Products (amido e Ecobras®); e, Perstorp (PCL). No tocante aos polímeros verdes, o Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar, possuindo o menor custo de produção dessa matéria prima, favorecendo o país na produção de polímeros verdes à base de etanol. A Figura 4 ilustra uma estimativa para o ano de 2015 do mercado dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes no Brasil.

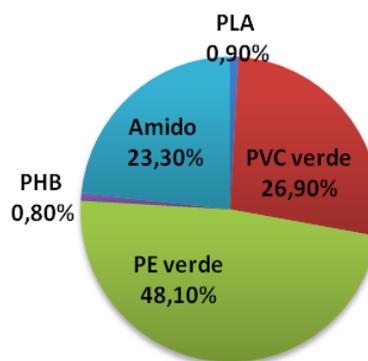


Figura 4. Estimativa do mercado de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes para o ano de 2015 no Brasil. Adaptado de [41].

As principais aplicações dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes no Brasil são nos segmentos de embalagens de alimentos (rígidos e flexíveis), sacolas, filmes para agricultura e produtos de consumo. A Figura 5 ilustra um gráfico com o percentual das principais aplicações destes polímeros no Brasil no ano de 2009.



Figura 5. Principais aplicações dos biopolímeros e polímeros verdes no Brasil no ano de 2009. Adaptado de [41].

No curto e médio prazo, os biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes não são considerados uma ameaça para as petroquímicas, pelo fato do volume corresponder a menos de 5% da demanda total de plásticos. Enquanto, por um lado, os biopolímeros, os polímeros

biodegradáveis e os polímeros verdes estão focados em produtos diferenciados, onde a biodegradabilidade e a compostabilidade agregam um valor adicional, por outro lado, as resinas convencionais focam em aplicações onde baixo preço é requerido ou quando melhor desempenho técnico (propriedades mecânicas e térmicas) é crucial. Porém, espera-se que o preço dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes reduzam de 20 a 25% nos próximos cinco anos, enquanto que, o preço dos polímeros provenientes do petróleo aumente, seguindo o aumento da demanda mundial e consequente aumento do preço do petróleo [41].

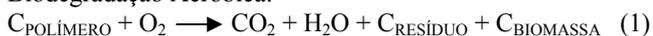
## 7. Biodegradação, Compostagem e Oxo-Biodegradação

### 7.1. Biodegradação

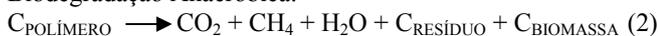
O termo biodegradável define todos os materiais capazes de sofrerem decomposição em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismos o mecanismo predominante de decomposição [42]. Desta forma, a biodegradação pode ser definida como a degradação de um material orgânico causada por atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de microrganismos. A biodegradação de um material ocorre quando o mesmo é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungo, algas), os quais devem possuir enzimas adequadas para romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, para a atuação dos microrganismos [43,44].

A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, biodegradação aeróbica e anaeróbica respectivamente. Estes processos são representados pelas reações 1 e 2.

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



Fonte [43].

Normas contendo definições, testes e condições para biodegradação e compostagem são estabelecidas por diferentes organizações.

- Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15448-1 e 15448-2
- American Society for Testing and Materials ASTM D6400 e D883
- European Standardization Committee EN13432
- International Standards Organization ISO14855
- German Institute for Standardization DIN 54900

Vários métodos de avaliar a biodegradação têm sido descritos na literatura. Basicamente tais métodos se baseiam em, monitorar o crescimento de microrganismos, o consumo

do substrato (polímero), a liberação de CO<sub>2</sub> e mudanças nas propriedades do polímero [43]. Alguns deles são resumidos a seguir:

- Avaliação da velocidade de crescimento da colônia de microrganismos em contato direto com o polímero. Neste método microrganismos potencialmente responsáveis pela degradação dos polímeros são isolados. Amostras dos polímeros são colocadas diretamente em contato com a solução contendo os microrganismos, e a velocidade da biodegradação é avaliada pela velocidade de crescimento das colônias de microrganismos [45].
- Medição da velocidade de liberação de CO<sub>2</sub>. Neste método o polímero é colocado em solução ou solo adequado a biodegradação, e é medida a taxa de liberação de CO<sub>2</sub> em função do tempo, o que representará a velocidade da biodegradação do polímero [46-49].
- Compostagem, solos ou aterros sanitários simulado. Neste método o polímero é enterrado em condições controladas de temperatura, pH, umidade, e disponibilidade de oxigênio. Em intervalos de tempo pré-determinados, amostras do polímero são retiradas e analisadas (microscopia, ensaios mecânicos, FTIR, variação massa). Tais análises permitem detectar a evolução da biodegradação no tempo [45,49-53].

### 7.2. Compostagem

A compostagem é um processo que controla a decomposição biológica e transformação de materiais biodegradáveis em uma substância semelhante ao húmus chamado de composto: a decomposição do material biodegradável resulta na produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada (adubo ou húmus) [19]. Desta forma, polímeros compostáveis são aqueles que sofrem biodegradação durante a compostagem para ceder CO<sub>2</sub>, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e não deixam resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos [54].

### 7.3. Oxo-Biodegradação

Os chamados plásticos oxo-biodegradáveis, também conhecidos como OBP, consistem de polímeros contendo aditivos que aceleram sua degradação oxidativa na presença de luz ou calor. Esses aditivos são compostos de metais de transição: Ferro, Níquel ou Cobalto [44,55]. Essa tecnologia foi desenvolvida na Inglaterra, pela empresa Symphony Plastics ([www.d2w.net](http://www.d2w.net)). Com a presença dos aditivos, a decomposição do plástico no ambiente que levaria 400 anos, levará apenas 18 meses [55,56].

É razoável considerar que o fato das poliolefinas serem bioinertes é resultado das mesmas serem hidrofóbicas, possuírem elevadas massas molares, e não possuírem nenhum grupo funcional que possa ser facilmente atacado por microrganismos. Em princípio todas as poliolefinas irão eventualmente sofrer degradação oxidativa no meio ambiente,

sob taxas que dependem das condições ambientais. Fatores como temperatura, radiação UV (radiação solar), tensões mecânicas, controlam a taxa de oxidação das poliolefinas. Mesmo na ausência de antioxidantes, o tempo requerido para as poliolefinas tornarem-se frágeis devido à oxidação pode ser de meses a décadas. Por outro lado, poliolefinas oxo-biodegradáveis, podem tornar-se frágeis e desintegrar-se em meses ou até mesmo semanas [57].

Os plásticos oxo-biodegradáveis sofrem duas etapas de degradação, uma abiótica acelerada pelo catalisador e uma biótica na presença de micro-organismos, pois os produtos da oxidação podem ser assimilados pelos microorganismos [27]. A Figura 6 ilustra um esquema dessas etapas.

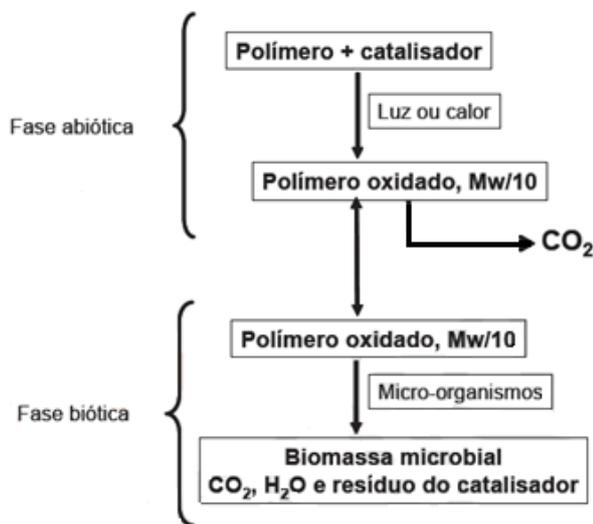


Figura 6. Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxo-bio. Fonte [44].

A duração da fase abiótica pode ser controlada usando uma relação adequada de catalisador e aditivos anti-oxidantes. Na primeira etapa, ocorre redução da massa molar das amostras da poliolefina por um fator de 10 em uma escala de dias, produzindo grupos químicos resultantes do processo oxidativo: ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, etc. Na segunda, o polímero que sofreu degradação oxidativa significativa pode oferecer suporte ao crescimento de microorganismos. Isto porque a formação dos produtos da oxidação, próximo e na superfície do plástico fornece meio aquoso ou que pode ser umedecido, e a redução na massa molar resulta na formação de várias terminações de cadeias, pontos nos quais muitas enzimas extracelulares comumente reagem com o substrato [44,58].

É importante ressaltar que os plásticos oxo-biodegradáveis não são vistos com bons olhos por todos. Pesquisadores afirmam que ao se degradar, os plásticos não desaparecem na natureza e sim se fragmentam podendo causar riscos ambientais sérios, como a contaminação de lençóis freáticos e plantas [55,58].

No Brasil os plásticos oxo-biodegradáveis são comercializados principalmente pela empresa RES Brasil ([www.resbrasil.com.br](http://www.resbrasil.com.br)). O seu uso segue a linha dos demais plásticos biodegradáveis, ou seja, uso em peças de descarte rápido como sacolas e embalagens.

## 8. Exemplos de Biopolímeros Biodegradáveis

### 8.1. Poli (Ácido Lático) – PLA

O poli (ácido lático) – PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido lático obtido de fontes renováveis [54,59,60,61]. A estrutura molecular do PLA está esquematicamente ilustrada na Figura 7.

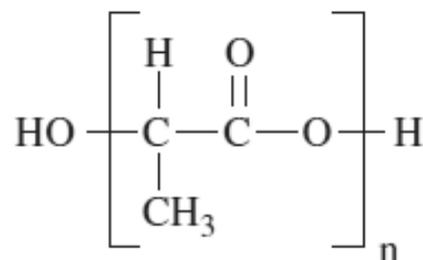


Figura 7. Estrutura do Poliacido lático. Fonte [54]

O ácido lático é uma molécula quiral existente como dois estereoisômeros, L- e D- ácido lático, o qual pode ser biologicamente ou quimicamente sintetizado. O ácido lático usado na preparação do PLA é proveniente de fontes naturais renováveis contendo amido ou açúcar como: milho; trigo; cana-de-açúcar; beterraba; e, batata [54]. O ácido lático sintetizado biologicamente produz quase exclusivamente o L-ácido lático, levando a produção do L-poliácido lático – PLLA, com baixo peso molecular. Por outro lado, o processo químico leva a várias taxas de L- e D- ácido lático. Na verdade, a reação química leva a formação de um diéster cíclico, o lactato, ilustrado na Figura 8, como um passo intermediário a produção do PLA. Uma polimerização por abertura de anel do lactato leva a formação dos dois enantiômeros L- e D- ácido lático. Este tipo de polimerização tem a vantagem de produzir polímeros com maiores pesos moleculares e permitir o controle das propriedades finais do PLA pelo ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido lático [62-64].

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem [59,61,65]. O PLA é também de diversas formas similar ao polietileno tereftalato – PET [9]. Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a dos outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutileno succinato – PBS, o polihidroxibutirato – PHB e a policaprolactona – PCL.

Sob condições de alta temperatura e elevada umidade, o PLA irá degradar-se rapidamente e se desintegrar dentro de semanas ou meses. O principal mecanismo de degradação é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de umidade e temperatura. Dimensões da peça, cristalinidade e misturas (blendas, compósitos, nanocompósitos) afetarão a taxa de degradação. Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos [65-68].

Devido apresentar elevada transparência com taxa de cristalização relativamente baixa o PLA é um candidato promissor à fabricação de filmes orientados biaxialmente, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro [9,65]. O PLA também pode ser aplicado na confecção de fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, filmes para

agricultura, e outras aplicações [23,61,68]. Pelo fato de ser biocompatível o PLA pode ser usado como material para implantes cirúrgicos, sistemas de administração de medicamentos e fibras para sutura [69].

O PLA tem sido produzido comercialmente por algumas companhias de diferentes partes do mundo. A Tabela 2 apresenta alguns dos maiores produtores desse polímero biodegradável.

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem [59,61,65]. O PLA é também de diversas formas similar ao polietileno tereftalato – PET [9]. Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a dos outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibuteno succinato – PBS, o polihidroxibutirato – PHB e a policaprolactona – PCL.

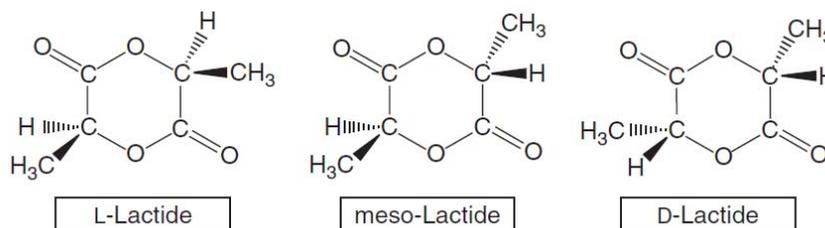


Figura 8. Estruturas químicas para o L-, meso- e D-Lactatos. Fonte [21].

Sob condições de alta temperatura e elevada umidade, o PLA irá degradar-se rapidamente e se desintegrar dentro de semanas ou meses. O principal mecanismo de degradação é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de umidade e temperatura. Dimensões da peça, cristalinidade e misturas (blendas, compósitos, nanocompósitos) afetarão a taxa de degradação. Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos [65-68].

Devido apresentar elevada transparência com taxa de cristalização relativamente baixa o PLA é um candidato promissor à fabricação de filmes orientados biaxialmente, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro [9,65]. O PLA também pode ser aplicado na confecção de fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, filmes para agricultura, e outras aplicações [23,61,68]. Pelo fato de ser biocompatível o PLA pode ser usado como material para implantes cirúrgicos, sistemas de administração de medicamentos e fibras para sutura [69].

O PLA tem sido produzido comercialmente por algumas companhias de diferentes partes do mundo. A Tabela 2

apresenta alguns dos maiores produtores desse polímero biodegradável.

## 8.2. Polihidroxialcanoatos – PHA

Polihidroxialcanoatos – PHA é o termo dado a família de poliésteres produzidos por microorganismos a partir de vários substratos de carbono [9,64]. Dependendo do substrato de carbono e do metabolismo do microorganismo, diferentes monômeros e assim diferentes polímeros e copolímeros podem ser obtidos [64]. Suas propriedades e degradabilidade oferecem potencial para substituição de polímeros não degradáveis como o polietileno e o polipropileno. Além disso, seus grupos funcionais provêm oportunidades para modificações adicionais [70]. O Polihidroxibutirato – PHB ou P[3HB] é o principal polímero da família dos PHAs, porém outros copoliésteres existem como, poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) – PHBV, poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxihexanoato) – PHBHx, poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxioctanoato) – PHBO e o poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxioctadecanoato) – PHBOd. O PHB é um polímero com cristalinidade acima de 50%, temperatura de fusão, T<sub>m</sub>, na faixa de 175°C e temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, na faixa de 5°C [71]. Baseado na massa molar do PHB o mesmo pode ser classificado em três grupos distintos, de baixo, alto e ultra alto peso molecular [43,54].

Em condições de excesso de nutrientes (fontes de carbono), e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe), muitos microorganismos normalmente assimilam estes nutrientes e os armazenam para o consumo futuro. Vários tipos de materiais armazenados têm sido identificados nos microorganismos incluindo glicogênio, enxofre, poliaminoácidos, polifosfatos e lipídios. Os PHAs são materiais lipídicos acumulados por uma grande variedade de microorganismos na presença de fonte abundante de carbono. As fontes de carbono assimiladas são bioquimicamente transformadas em unidades de hidroxialcanoatos, polimerizadas e armazenadas na forma de inclusões insolúveis em água no citoplasma da célula. A capacidade de realizar este processo de polimerização é dependente da presença de uma enzima conhecida como PHA

sintase. O polímero é acumulado dentro das células bacterianas em forma de grânulos, atingindo até cerca de 90% de sua massa em base seca. O produto da PHA sintase é um poliéster cristalino de alta massa molar. O último é intrigantemente mantido em estado amorfo *in vivo*. Após isolamento, no entanto, ele é um termoplástico cristalino com propriedades comparáveis as do polipropileno [43].

A Figura 9 ilustra a estrutura molecular geral dos polihidroxialcanoatos – PHAs. Na estrutura, quando  $m = 1$ ,  $R = CH_3$ , a estrutura monomérica é do 3 – hidroxibutirato, que dará origem ao poli(3-hidroxibutirato) PHB ou P[3HB]; quando  $m = 1$  e  $R = CH_2CH_3$  a estrutura monomérica é do 3 – hidroxivalerato (3 HV); quando  $m = 1$  e  $R = C_3H_7$  a estrutura monomérica é do 3 – hidroxihexanoato (3Hx) [43,64].

Tabela 2. Produtores comerciais do PLA

Nome comercial	Fornecedor	Origem	Website
Lacea	Mitsui Chemicals	Japão	www.mitsui-chem.co.jp/e
Lacty	Shimadzu	Japão	www.shimadzu.co.jp
Nature Works	Cargill Dow	EUA	www.NatureWorksLLc.com
Hycail	Hycail b.v.	Holanda	www.hycail.com

Fonte [72]

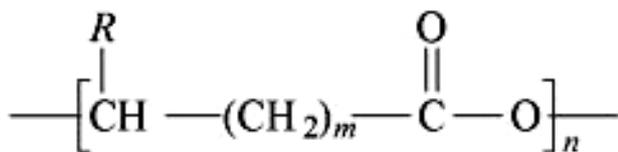


Figura 9. Estrutura molecular geral dos polihidroxialcanoatos (PHAs), com  $m = 1, 2, 3$  porém 1 sendo mais comum,  $n$  variando de 100 a milhares de unidades e  $R$  variável. Fonte [70]

Atualmente não existe um grande número de aplicações dos PHAs, apenas estudos e produções piloto de pequeno porte. Duas áreas de aplicações são destacadas, embalagens e aplicações médicas. A principal desvantagem do PHA na sua utilização como commodity biodegradável é seu custo de produção elevado comparado aos polímeros provenientes do petróleo, mesmo assim seu mercado potencial inclui embalagens, itens de uso descartáveis, utilidades domésticas, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, agricultura e estabilização do solo, adesivos, tintas e revestimentos. Embora muitas possibilidades venham sendo exploradas para baixar seu custo de produção, o PHA ainda não está em condições de concorrer com plásticos convencionais tais como polipropileno e poliestireno. O sucesso de plantas transgênicas que produzem grandes quantidades de PHA podem eventualmente tornar esse preço comparável com o dos plásticos convencionais. Por outro lado, a aplicação do PHA no campo da medicina não é prejudicada pelo custo de produção por ser aplicação de ponta. Assim o PHA é usado para confecção de tecidos, na administração de medicamentos e são ainda polímeros com potencial de aplicações terapêuticas [43,54,64,70].

A síntese do PHA com novas estruturas monoméricas é outro campo interessante de pesquisa. Um número cada vez maior de espécimes de bactérias que têm mostrado habilidades incomuns de sintetizar vários PHAs tem sido isolado. Algumas espécies têm produtividade mais elevada e podem produzir estruturas não convencionais de PHA a partir de substratos simples como glicose e sacarose. Ao utilizar precursores não convencionais, com grupos funcionais específicos, pode-se produzir PHA contendo estes grupos funcionais o qual apresenta propriedades desejáveis como piezoelectricidade reforçada, atividade óptica não-linear, biodegradabilidade e biocompatibilidade proporcionando ao PHA potencial para concorrer com polímeros funcionais sintetizados quimicamente [70].

O PHA pode ser produzido a partir de fontes renováveis, usando microorganismos selvagens e recombinantes, plantas transgênicas, e por processo *in vitro*. Nenhuma dessas opções é predominante sobre as demais, pois cada uma tem seus pontos fortes. As características do PHA produzido por estes sistemas serão diferentes. Por exemplo, pode não ser possível produzir com eficiência PHA possuindo grupos funcionais especiais a partir de plantas transgênicas. Por outro lado, a pureza do PHA produzido por sistemas *in vitro* é de importância para aplicações médicas [43].

O PHA é biodegradável em aterros, compostos, e sistemas aquáticos. As enzimas responsáveis pela degradação do PHA são excretadas por certo número de fungos e bactérias no meio-ambiente (solo, água fresca, lodo, água do mar, composto, ar). Sob degradação, oligômeros e monômeros do PHA são produzidos, os quais são assimilados pelos microorganismos como nutrientes. Além dos fatores ambientais, a microestrutura e propriedades do PHA podem afetar significativamente a taxa de degradação. Isto inclui

fatores como composição, cristalinidade, aditivos e área superficial [43].

Em relação ao processamento o PHB e o PHBV são os dois tipos mais conhecidos de PHAs, outros tipos estão ainda em estágio de desenvolvimento e suas tecnologias de processamento industrial não são bem conhecidas [43]. Como o PLA, os PHAs são também sensíveis as condições de processo. Os homopolímeros PHB e PHBV possuem propriedades termoplásticas e podem ser processados como termoplásticos clássicos [43,54,71].

A Tabela 3 apresenta alguns dos produtores do PHA distribuídos em diferentes partes do mundo.

### 8.3. Amido

O amido é a maior reserva de carboidratos em plantas. Em contraste com a celulose ele pode ser digerido por humanos e representa uma das principais fontes de energia que sustenta a vida. Pão, batata, arroz e massas são exemplos da importância do amido em nossa sociedade. Os polissacarídeos representam de longe os biopolímeros mais abundantes da terra, com celulose, quitina e amido dominando. O amido é certamente um dos materiais mais versáteis para uso potencial em polímeros. Ele pode ser

convertido em produtos químicos como etanol, acetona e ácidos orgânicos, usados na produção de polímeros sintéticos, ou produzir biopolímeros através de processos fermentativos ou ainda ser hidrolisado e empregado como monômero ou oligômero. Finalmente, ele pode ser enxertado com uma variedade de reagentes para produzir novos materiais poliméricos, usados como tais ou como cargas para outros polímeros [21].

O amido usado em aplicações industriais é usualmente extraído de sementes de cereais (milho, trigo, e arroz), tubérculo (batata), e raízes (mandioca) [72]. O grão de amido é essencialmente composto por dois polissacarídeos principais, amilose e amilopectina, e alguns componentes minoritários como lipídios e proteínas [73]. As espécies de amido extraídas de fontes diferentes são quimicamente similares, porém seus grãos são heterogêneos no que diz respeito a seu tamanho, distribuição de tamanho, forma, massa molar, distribuição de massa molar e grau de ramificações [72,73]. Provavelmente sua descrição mais crítica seja com respeito à proporção dos polissacarídeos amilose e amilopectina que o constituem [72]. As estruturas químicas da amilose e amilopectina são ilustradas na Figura 10.

Tabela 3. Produtores comerciais do PHA

Nome Comercial	Fornecedor	Origem	Website
Biopol	Monsanto - Metabolix	EUA	www.monsanto.com
Mirel	Metabolix /ADM	EUA	www.metabolix.com
Biocycle	PHB Industrial S/A	Brasil	www.biocycle.com.br
Enmat	Tianan	China	www.tianan-enmat.com
Biomer L	Biomer	Alemanha	www.biomer.de
Nodax	Procter & Gamble	EUA	www.pg.com

Fonte [23,64]

O amido encontrado em cereais naturalmente contém 72-82% em peso de amilopectina e 18-33% em peso de amilose. No entanto, cevada (*Hordeum vulgare*) e arroz (*Oryza sativa*) podem conter até 70% de amilose. Tipos modificados geneticamente como “waxy”, podem conter menos de 1% em peso de amilose [72].

Em sua grande parte as moléculas de amilose (massa molar aproximada de  $10^5 - 10^6$  g/mol) são lineares. Poucas moléculas são ramificadas. As moléculas de amilose podem variar em sua distribuição do peso molecular e em seu grau de polimerização, o que afeta sua viscosidade, essencial no processamento e seu comportamento de cristalização, essencial no desempenho do produto. A amilopectina é um polissacarídeo extremamente grande e ramificado. Apesar do seu peso molecular mais elevado ( $10^7 - 10^9$  g/mol), sua viscosidade é baixa devido o grande número de ramificações [72,73].

Os grãos de amido são processados geralmente por aquecimento em meio aquoso, o que resulta em sua gelatinização. Este processo resulta na perda de ordem molecular e fusão dos cristalitos do amido. O processo de gelatinização não ocorre sem a presença de um plastificante, devido a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura

de fusão ( $T_m$ ) do amido puro e seco serem maiores que sua temperatura de decomposição. A água tem sido o plastificante mais comum usado no processamento do amido, entretanto seu uso isolado apresenta sérias desvantagens. A água pode escapar rapidamente do produto, causando a fragilização do mesmo. Assim, outros plastificantes como glicóis e açúcares podem ser adicionados ao produto para baixar sua  $T_g$  e aumentar sua ductilidade [72].

O amido termoplástico – TPS do inglês *thermoplastic starch*, é um material amorfo ou semicristalino composto pelo amido plastificado por um ou uma mistura de plastificantes [21,73]. O amido termoplástico oferece um atrativo baixo custo e habilidade para ser conformado em equipamentos convencionais de processamento de termoplásticos [73]. O TPS é geralmente produzido processando-se uma mistura de amido e plastificante em extrusora sob temperaturas de 140 – 160°C, ou mesmo em misturadores internos sob condições semelhantes. Se a composição final contiver apenas água como plastificante, em níveis acima de 15 – 20%, ela mantém suas propriedades termoplásticas. Entretanto, se a temperatura de processo for superior a 100°C, a água evapora e o material fundido expande. Se controlada, esta expansão é um efeito desejado, explorado na produção de amido expandido [21].

O amido termoplástico tem sido largamente estudado desde os anos 70, pois são provenientes de fontes de baixo custo e são capazes de serem modificados ou misturados a outros polímeros melhorando suas condições de processamento e propriedades [73,74]. Os grupamentos hidroxila no amido favorecem sua modificação [72]. O amido termoplástico sem modificação é sensíveis a umidade e são mais frágeis, especialmente após envelhecimento, que os plásticos sintéticos. Assim, para obtenção de produtos com aceitação comercial, o amido deve ser modificado ou misturado a outros polímeros para melhorar suas propriedades e minimizar sua sensibilidade a água. A modificação do amido, pela substituição dos grupamentos hidroxila tem como finalidade diminuir temperaturas de gelatinização, reduzir a recristalização e melhorar a flexibilidade do produto final [73]. Alguns polímeros misturados ao amido incluem quitina, quitosana, pectina, celulose, poli (ácido láctico) – PLA, poli

(vinil álcool) – PVOH, Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) – PCL e poliésteres derivados de bactérias, Poli (3-hidroxiбутирато) – PHB, poli (3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) – PHBV [21,72].

As principais causas associadas ao mecanismo de degradação dos polissacarídeos são a desidratação e despolimerização, sendo a água é o principal produto da decomposição do amido, formada por condensação intermolecular ou intramolecular das hidroxilas do amido [54].

O amido tem sido aplicado na confecção de espumas (expandidos), filmes, sacolas, itens moldados, produtos termoformados e também em itens de higiene pessoal [54,72,73]. A Tabela 4 apresenta alguns dos produtores comerciais desse produto.

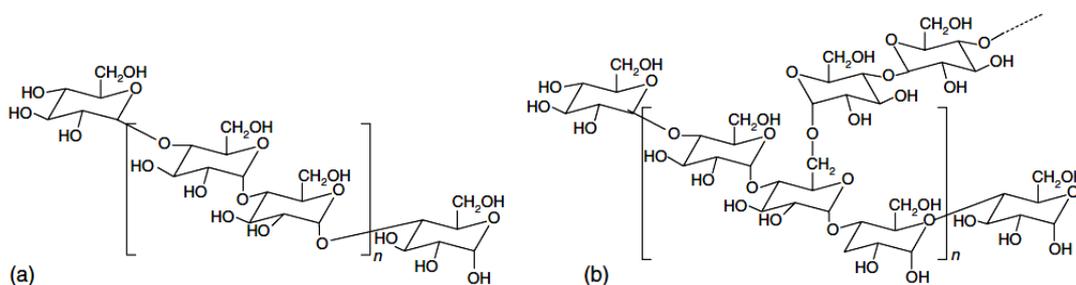


Figura 10. Estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b). Fonte [21].

Tabela 4. Produtores comerciais do Amido

Nome comercial	Fornecedor	Origem	Website
Mater-Bi	Novamont	Itália	www.novamont.com
Plantic	Plantic Technologies	Austrália	www.plantic.com.au
Não informado	Biomater	Brasil	www.biomater.com.br
Solanyl	Rodenberg Biopolymers	Holanda	www.biopolymers.nl
Bioplast	Biotec GmbH	Alemanha	www.biotec.de
ECO-FOAM	National Starch	Alemanha	www.eco-foam.com

Fonte [73]

## 9. Conclusões

Este artigo apresentou uma revisão da literatura sobre biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes, abordando temas como: o mercado destes polímeros no Brasil, sustentabilidade, biodegradação, compostagem e oxo-biodegradação, além de exemplificar alguns polímeros pertencentes a estas classes.

## 10. Referências

- [1] Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Parvaiz, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, V. 101, n.21, 2010.
- [2] Norma ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia.
- [3] Pradella, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. *Relatório técnico n. 84396-205*. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. São Paulo, 2006.
- [4] Fachine, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. *Plástico Moderno*. n. 423, 2010.
- [5] Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Wahit, M. U.; Yussuf, A. A.; Razak, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. *Materials & Design*. V. 31, n. 7, 2010.
- [6] Lemmouchi, Y.; Murariu, M.; Santos, A. M.; Amass, A. J.; Schacht, E.; Dubois, P. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. *European Polymer Journal*. V. 45, n. 10, 2009.

- [7] Su, Z.; Li, Q.; Liu, Y.; Hub, G. H.; Wua, C. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). *European Polymer Journal*. V. 45, n.8, 2009.
- [8] Oyama, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene Copolymer. *Polymer*. V. 50, n.3, 2009.
- [9] Huneault, M. A.; Li, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*. V. 48, n. 1, 2007.
- [10] Chen, L. J.; Wang, M. Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer. *Biomaterials*. V. 23, n. 13, 2002.
- [11] Coats, E. R.; Loge, F. J.; Wolcott, M. P.; Englund, K.; McDonald, A. G. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. *Bioresource Technology*. V. 99, n. 7, 2008.
- [12] Wong, S.; Shanks, R.; Hodzic, A. Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. *Composites Science and Technology*. V. 64, n. 9, 2004.
- [13] Chivrac, F.; Pollet, E.; Dole, P.; Avérous, L. Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. *Carbohydrate Polymers*. V. 79, n. 4, 2010.
- [14] Nieddu, E.; Mazzucco, L.; Gentile, P.; Benko, T.; Balbo, V.; Mandrile, R.; Ciardelli, G. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. *Reactive & Functional Polymers*. V. 69, n. 6, 2009.
- [15] McLauchlin, A. R.; Thomas, N. L. Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. *Polymer Degradation and Stability*. V. 94, n. 5, 2009.
- [16] Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Materials Science and Engineering: C*. V. 29 n. 4, 2009.
- [17] Li, B.; Dong, F. X.; Wang, X. L.; Yang, J.; Wang, D. Y.; Wang, Y. Z. Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties. *European Polymer Journal*. V. 45, n. 11, 2009.
- [18] Rhim, J. W.; Hong, S. I.; Ha, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology*. V. 42, n. 2, 2009.
- [19] Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.
- [20] Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Selke, S. E.; Harte, B. R.; Hinrichsen, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- [21] Belgacem, M. N.; Gandini, A. The State of the Art. In: Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [22] Ray, S. S.; Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*. V. 50, n. 8, 2005.
- [23] Avérous, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: Belgacem M. N.; Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [24] Han, C. C.; Kammer, H.; Har, S. L.; Winie, T. Morphologies and kinetics of isothermal crystallization for green polymer blends comprising PHBV and ENR: influence of rubbery phase. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. V.3, n.1, 2011.
- [25] Cheng, H. N.; Gross, R. A. Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials. In: Cheng, H. N.; Gross, R. A. *Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials*. Washington, DC: ACS Symposium Series, 2010.
- [26] Iordanskii, A. L.; Kamaev, P. P.; Ol'khov, A. A.; A. M. Wasserman. Water transport phenomena in 'green' and 'petrochemical' polymers. Differences and similarities. *Desalination*. V.126, 1999.
- [27] Scott, G. 'Green' polymers. *Polymer Degradation and Stability*. V.68, n.1, 2000.
- [28] Empresa brasileira tem primeiro plástico verde certificado do mundo. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010125070627>>. Acessado em: 14/10/2010.
- [29] Disponível em: <[http://www.braskem-ri.com.br/braskem/web/arquivos/BRASKEM\\_5PolVerde\\_20070621\\_pt.pdf](http://www.braskem-ri.com.br/braskem/web/arquivos/BRASKEM_5PolVerde_20070621_pt.pdf)>. Acessado em: 14/10/2010.
- [30] Braskem e Toyota Tsusho iniciam operações conjuntas de comercialização do polietileno verde na Ásia Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/site/portal\\_braskem/pt/sala\\_de\\_imprensa/sala\\_de\\_imprensa\\_detalhes\\_7983.aspx](http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/sala_de_imprensa/sala_de_imprensa_detalhes_7983.aspx)>. Acessado em: 14/10/2010.
- [31] Salles, A. C. N. Plástico Verde. Disponível em <[http://www.oeco.com.br/ana-claudia-nioac/18308-oeco\\_27218](http://www.oeco.com.br/ana-claudia-nioac/18308-oeco_27218)>. Acessado em: 14/10/2010.
- [32] Biopolietileno baseado no etanol. *Polímeros* [online]. V. 19, n. 2, 2009.
- [33] Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/plasticoverde/principal.htm>>. Acessado em: 14/10/2010.
- [34] Costa, F. D. Solvay retoma produção de PVC verde a partir do etanol. Disponível em: <<http://www.revistasustentabilidade.com.br/reciclagem/solvay-anuncia-investimento-em-pvc-verde>>. Acessado em 14/10/2010.
- [35] Omer, A. M. Energy, environment and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V.12, n.9, 2008.
- [36] Hilson, G.; Murck, B. Sustainable development in the mining industry: clarifying the corporate perspective. *Resources Policy*. V.26, n.4, 2000.

- [37] Vargas, C. M. Sustainable development education: Averting or mitigating cultural collision. *International Journal of Educational Development*. V.20, n.5, 2000.
- [38] Blanco, C. J. C.; Secretan, Y.; Mesquita, A. L. A. Decision support system for micro-hydro power plants in the Amazon region under a sustainable development perspective. *Energy for Sustainable Development*. V.12, n.3, 2008.
- [39] Karakosta, C.; Askounis, D. Developing countries' energy needs and priorities under a sustainable development perspective: A linguistic decision support approach. *Energy for Sustainable Development*. V.14, n.4, 2010.
- [40] Clarinval, A. M.; Halleux, J. Classification of biodegradable polymers. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
- [41] Lancellotti, A. Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech. *Frost & Sullivan*. 2010.
- [42] ASTM D5488-94de1. Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages.
- [43] Bastioli, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- [44] De Paoli, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2008.
- [45] Fukushima, K.; Abbate, C.; Tabuani, D.; Gennari, M.; Camino, G. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. V.94, n.10, 2009.
- [46] Itavaara, M.; Karjomaa, S.; Selin, J. F. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*, V.46, n.6, 2002.
- [47] Longieras, A.; Tanchette, J. B.; Erre, D.; Braud, C.; Copinet, A. Compostability of Poly(lactide): Degradation in an Inert Solid Medium. *Journal of Polymers Environment*. V. 15, n. 3, 2007.
- [48] Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H.; Filho, R. P.; Agnelli, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 12, n. 4, 2002.
- [49] Gattin, R.; Copinet, A.; Bertrand, C.; Couturier, Y. Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media. *International Biodeterioration & Biodegradation*. V. 50, n.1, 2002.
- [50] Kale, G.; Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S. E.; Singh, S. P. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromolecular Bioscience*. V.7, n.3, 2007.
- [51] Pellicano, M.; Pachekoski, W.; Agnelli, J. A. M. Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex®. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V. 19, n. 3, 2009.
- [52] Bardi, M. A. G.; Rosa, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blends. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. V. 26, n. 1, 2007.
- [53] Maiti, P.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P. New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites. *Biomacromolecules*. V. 8, n. 11, 2007.
- [54] Rudnik, E. *Compostable Polymer Materials*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [55] Spitzcovsky, D.; Nunes, M. O plástico oxibiodegradável é uma boa opção?. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/plastico-oxibiodegradavel-uso-sacola-plastica-descartavel-546601.shtml>>. Acessado em: 14/10/2010.
- [56] Disponível em : <<http://www.oxibio.net/index1.shtml>>. Acessado em: 14/10/2010.
- [57] Wiles, D. M. Oxo-biodegradable polyolefins. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
- [58] Barbosa, L. O. Dúvidas sobre sacolas de plástico oxibiodegradável persistem. Disponível em: <<http://www.agsolve.com.br/noticia.php?cod=518>>. Acessado em: 14/10/2010.
- [59] Liu, H.; Song, W.; Chen, F.; Guo, L.; Zhang, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. *Macromolecules*. V.44, n.6, 2011.
- [60] Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*. V.35, n.3, 2010.
- [61] Zhang, J. F.; Sun, X. Poly (lactic acid)-based bioplastics. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
- [62] Groot, W.; Krieken, J.; Sliemers, O.; Vos, S. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [63] Jiang, X.; Luo, Y.; Tian, X.; Huang, D.; Reddy, N.; Yang, Y. Chemical Structure of Poly(lactic acid). In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [64] Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*. V. 34, n. 2, 2009.
- [65] Lim, L. T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. V.33, n.8, 2008.
- [66] Nishida, H. Thermal Degradation. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [67] Calabria, B. P.; Tokiwa, Y.; Ugwu, C. U.; Aiba, S. Biodegradation. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [68] Henton, D. E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic Acid Technology. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal,

- L. T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- [69] Suzuki, S.; Ikada, Y. Medical Applications. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [70] Chen, G. G. Q. Polyhydroxyalkanoates. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
- [71] Chodak, I. Polyhydroxyalkanoates: origin, properties and applications. In: Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [72] Chiou, B. S.; Glenn, G. M.; Imam, S. H.; Inglesby, M. K.; Wood, D. F.; Orts W. J. Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- [73] Halley, P. F. Thermoplastic starch biodegradable polymers. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
- [74] Fischer, H. R.; De Vlieger, J. J. Starch-Based Nanocomposites Using Layered Minerals. In: Yu, L. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.