

Bioplásticos

Oportunidades e Desafios

Rita Maria Freire Torres Alves Machado

Dissertação para obtenção do Grau de Mestrado em
Engenharia do Ambiente

Júri

Presidente: Professora Helena Maria Rodrigues Vasconcelos Pinheiro

Orientador: Professora Ana Fonseca Galvão

Vogal: Doutora Nídia Dana Mariano Lourenço de Almeida

Novembro 2019

Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Nome: _____

Nº de aluno:

Lisboa, ____/____/_____

Assinatura: _____

Resumo

A falta de gestão adequada dos recursos e dos resíduos, a contínua dependência de petroquímicos, as emissões de gases com efeito de estufa (GEE) e as consequências adversas que isso traz ao meio ambiente, são questões que deixam as diversas Nações do Mundo cada vez mais alarmadas. Nos últimos anos foram feitos esforços no sentido de resolver estas problemáticas. Além das inúmeras políticas e medidas de prevenção e redução de resíduos, têm sido desenvolvidos novos materiais que possam substituir eficazmente os plásticos convencionais descartáveis – os “bioplásticos”. Apesar destes polímeros terem surgido há mais de 170 anos, só há cerca de 20 anos é que as grandes empresas dos plásticos começaram a produzi-los à escala comercial. Não só devido à crescente adesão por parte dos consumidores e investidores financeiros, como também pelas políticas desenvolvidas e incentivos de apoio ao uso dos bioplásticos.

Atualmente existem alternativas bioplásticas para quase todos os plásticos convencionais e aplicações correspondentes. Os biopolímeros possuem ainda uma menor pegada de carbono, baixo consumo energético e fazem uso de matéria prima renovável e barata. Em inúmeros aspectos os biopolímeros vão ao encontro do Plano de Ação para uma Economia Circular. No entanto, a necessidade de infraestruturas adequadas ao descarte destes resíduos, o elevado preço de mercado, a produção limitada e o desempenho mecânico inferior são obstáculos que fazem com que os bioplásticos tenham uma produção global anual de plásticos de apenas 0,6%.

Palavras-chave:

Bioplástico; microplástico; biodegradabilidade; compostagem; embalagens; resíduos plásticos.

Abstract

The lack of a proper management of resources and waste, the continue dependence on petrochemical products, the greenhouse gas emissions and the adverse consequences it has on the natural environments, are still alarming many Nations around the World. In recent years efforts have been made to address those issues. Apart from numerous waste prevention and reduction policies and measures, new materials have been developed in order to replace effectively conventional plastics, especially packaging and disposable applications – bioplastics. Although these polymers have emerged for almost 170 years, only 20 years ago major plastics companies began to produce them on a commercial scale. Not only due to the growing adherence of final consumers and financial investors, but also due to the policies developed and incentives to support the use of bioplastics.

Nowadays there is a wide range of bioplastics with similar properties to almost all conventional plastics and their corresponding applications. Biopolymers have additional advantages, such as a lower carbon footprint, low energy consumption and make use of cheap and renewable feedstock. In many ways it meets the EU Action Plan for the Circular Economy. However, the necessity for adequate waste disposal infrastructures, their high market price, their limited production and their lower mechanical performance are obstacles that contribute for a small 0.6% overall annual plastic production.

Keywords:

Bioplastic; microplastic; biodegradability; composting; packaging; plastic waste.

Índice

1. Introdução	1
1.1 <i>Enquadramento e Motivação</i>	1
1.2 <i>Objectivo do Trabalho</i>	2
1.3 <i>Estrutura da Dissertação</i>	3
2. Conceitos e Classificação dos Plásticos	4
2.1 <i>Considerações Gerais</i>	4
2.2 <i>Principais Conceitos</i>	4
2.2.1 Polímero e Plástico	4
2.2.2 Microplástico	5
2.2.3 Plástico de Base Biológica e Plástico de Base Fóssil	5
2.2.4 Plástico Degradável e Plástico Biodegradável	5
2.2.5 Bioplástico	6
2.3 <i>Classificação dos Polímeros Plásticos</i>	7
3. Bioplásticos	10
3.1 <i>Tipos de Plásticos</i>	10
3.1.1 Biopolímeros biodegradáveis	10
3.1.2 Biopolímeros não-biodegradáveis	16
3.1.3 Petroquímicos biodegradáveis	19
3.1.4 Petroquímicos não-biodegradáveis	22
3.1.5 Mistura/Ligas de biopolímeros biodegradáveis	24
3.2 <i>Capacidade de Biodegradação</i>	26
3.2.1 Mecanismos de degradação	26
3.2.2 Fatores de biodegradação e desempenho na biodegradabilidade	29
3.3 <i>Ciclo de Vida e Análise do Ciclo de Vida</i>	33
3.4.1 Considerações Gerais	33
3.4.2 Aspectos do Ciclo de Vida	33
3.4.3 Cadeia logística e Economia Circular	37
3.4.4 Categorias de Impacto consideradas na ACV	38
3.4 <i>Análise de Mercado</i>	45
3.4.1 Considerações Gerais	45
3.4.2 Crescimento do Mercado dos Bioplásticos	46
3.4.3 Sectores de Mercado dos Bioplásticos	48
3.4.4 Desenvolvimento Económico e Social – Europa	49
3.4.5 Custos e Preços dos Bioplásticos	50
3.4.6 Principais Fabricantes dos Bioplásticos	52
3.4.7 Impulsionadores e Desenvolvimento do Mercado	52
3.5 <i>Standards e Sistemas de Certificação</i>	53
3.6 <i>Enquadramento Legal da UE</i>	56
3.7 <i>Outros mecanismos de apoio</i>	57
3.7.1 Estratégias e Programas	57
3.7.2 Apoio de associações	59
3.7.3 Eco-design e o Design Verde	59
4. Discussão	61
4.1 <i>Vantagens e Oportunidades</i>	61
4.2 <i>Problemas e Desafios</i>	62
4.3 <i>Apreciação Crítica</i>	65
5. Conclusão	67
6. Bibliografia	68
A. Anexos	A-1

Lista de Tabelas

Tabela 3-1 – Propriedades dos biopolímeros biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).	17
Tabela 3-2 – Propriedades dos biopolímeros não biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).	17
Tabela 3-3 – Propriedades dos petroquímicos biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).	20
Tabela 3-4 – Propriedades dos petroquímicos não-biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).	20
Tabela 3-5 – Propriedades das misturas de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente.	26
Tabela 3-6 – Microrganismos que biodegradam os diferentes tipos de polímeros plásticos. Adaptado de (Ahmed et al., 2018).	29
Tabela 3-7 – Tempo de degradação completa e condições ambientais da degradação dos vários polímeros plásticos.	32
Tabela 3-8 – Rendimento da colheita, matéria-prima necessária e uso do solo para os biopolímeros mais produzidos (Julia and de Bie, 2016; Wolf et al., 2005)	39
Tabela 3-9 – Energia (cradle-to-factory gate), emissões de GEE (cradle-to-grave) e tipo de descarte para cada tipo de plástico (Wolf et al., 2005)	43
Tabela 3-10 – Evolução da produção global de plásticos e bioplásticos na última década	46
Tabela A-1 – Descobertas e inovações no mundo dos plásticos	A-1
Tabela A-2 – Propriedades dos polímeros plásticos de acordo com a sua biodegradabilidade e origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente.	A-2
Tabela A-3 – Tempo, eficiência e condições ambientais da degradação dos vários polímeros plásticos.	A-4
Tabela A-4 – Capacidade de produção global dos diferentes tipos de matéria prima, em milhões de toneladas por ano (Mt/ano).	A-8
Tabela A-5 – Capacidade de produção global por região, em percentagem (%)	A-9
Tabela A-6 – Capacidade de produção global de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis em kt/ano, de 2010 a 2018 e previsão das capacidades de produção em kt/ano para o período de 2019 a 2023.	A-9
Tabela A-7 – Capacidade de produção global, em kt/ano e em percentagem (%), de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis por sector de mercado.	A-10
Tabela A-8 – Capacidade de produção global, em milhões de toneladas por ano (Mt/ano) e em percentagem (%), dos diferentes tipos de plásticos em 2015	A-10
Tabela A-9 – Preço global de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis, em euros por quilograma de polímero (€/kg).	A-11
Tabela A-10 – Preços médios globais das diferentes matérias-primas dos plásticos, em €/kg.	A-12
Tabela A-11 – Preço relativo dos diferentes tipos de biomassa face ao preço do petróleo, em 2018 e 2019.	A-12
Tabela A-12 – Empresas e fornecedores de biopolímeros biodegradáveis e não degradáveis e de petroquímicos biodegradáveis. Aplicações dos polímeros e ano em que surgiram.	A-13

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Classificação dos plásticos tendo em conta a sua biodegradabilidade: * com origem biológica; ** com origem biológica parcial ou completa (Bassas, 2018; Calegari and Oliveira, 2016; Lopes et al., 2017).	10
Figura 3.2 – Esquema do mecanismo de biodegradação de polímeros pelos fatores bióticos e abióticos. Símbolos verde-escuros representam os microrganismos envolvidos nos processos. Figura adaptada de (Bátori et al., 2018).	28
Figura 3.3 – Fluxos de matéria e energia no ciclo de vida dos plásticos (Florindo et al., 2015). Legenda: setas verdes ou azuis – cadeia circular; setas vermelhas – cadeia linear; setas – fluxos de matéria e energia; retângulos – etapas do ciclo de vida.	33
Figura 3.4 – Processo de produção de biopolímeros (polímeros à base de celulose ou de amido; polihidroxialcanoatos; ácido poliláctico e alguns biopolímeros não biodegradáveis) (Geueke, 2014).	34
Figura 3.5 – Modelo da economia circular (The Ellen MacArthur Foundation, 2018)	38
Figura 3.6 – Capacidade de produção global de biomassa e resíduos de biomassa, em milhões de toneladas por ano (Tabela A-4).	40
Figura 3.7 – Capacidade de produção global de CO ₂ , petroquímicos, resíduos de biomassa e biomassa total, em milhões de toneladas por ano (Tabela A-4).	40
Figura 3.8 – Capacidade de produção global da matéria-prima mais frequentemente usada (petróleo, cereais e cana-de-açúcar) vs. matéria-prima de 2 ^a geração, em milhares de milhões de toneladas (Tabela A-4).	41
Figura 3.9 – Uso do solo por tipo de biopolímero e por tipo de matéria-prima produzida em ha por tonelada de polímero (Carus and Dammer, 2013; Groot and Borén, 2010; IfBB, 2017; Julia and de Bie, 2016).	42
Figura 3.10 – Emissões de GEE por tipo de plástico, desde a extração de matéria-prima à incineração (Tabela 3-9).	43
Figura 3.11 – Energia gasta por tipo de plástico, desde a extração de matéria-prima à produção dos plásticos (Tabela 3-9).	44
Figura 3.12 – Ciclo de carbono dos polímeros fósseis vs. biopolímeros. Fluxos de matéria renovável (setas verdes), fluxos de matéria fóssil (setas pretas) e fluxo de matéria renovável ou fóssil (seta cinza). Adaptado de (Castro-Aguirre et al., 2016; Kijchavengkul and Auras, 2008).	45
Figura 3.13 – Capacidade de produção global de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis, entre 2010 e 2023, em kt/ano (Tabela A-6). Os PESTs biodegradáveis incluem o PBAT, PBSu e PCL.	47
Figura 3.14 – Capacidade de produção global dos diferentes tipos de plásticos em 2015 (Tabela A-8).	47
Figura 3.15 – Capacidade de produção global de bioplásticos por sector de mercado em 2018 e em 2023 (Tabela A-7). Adaptado de (European Bioplastics, 2018a). O sector “embalagens rígidas” inclui garrafas, recipientes, etc., o sector “embalagens flexíveis” inclui filmes, sacos plásticos, etc e o sector “outros” inclui aparelhos, engenharia mecânica, móveis e equipamentos médicos.	48
Figura 3.16 – Capacidade de produção global por região (Tabela A-8).	49
Figura 3.17 – Preços relativos da biomassa mais frequentemente usada, face ao preço do petróleo, em 2018 e 2019 (Tabela A-11).	50
Figura 3.18 – Preços relativos dos plásticos mais frequentemente usados, face ao preço do PE, em 2016 (Tabela A-9).	50
Figura 3.19 – Preço médio global da matéria-prima de diferentes tipos de plásticos (Tabela A-10).	51
Figura 3.20 – Preço máximo dos diferentes tipos de polímeros, em €/kg (Tabela A-9).	51

Lista de Símbolos

ε_b – alongamento na fratura	%w – percentagem mássica	T _f – temperatura de fusão
ρ – densidade relativa	E – módulo de elasticidade	T _v – temperatura de transição
σ_s – limite de resistência à tração	ha – hectares	vitrea

Lista de Abreviaturas e Acrónimos

ABS – acrilonitrila butadieno estireno	PBSu – polibutileno succinato	PLA – ácido poliláctico
ACV – análise do ciclo de vida	PBSuA – polibutileno succinato co-adipado	PLGA – poli(ácido láctico - ácido glicólico)
CA – acetato de celulose	PBT – polibutileno tereftalato	PMMA – polimetil metacrilato
CAB – buriato acetado de celulose	PC – policarbonato	PO – poliolefina
CAP – propionato acetado de celulose	PCL – policaprolactona	PP – polipropileno ou polipropeno
CE – Comissão Europeia	PE – polietileno ou polieteno	PPSu – polipropileno succinato
Chs – quitosana	PEA – polietileno adipado	PS – poliestireno
CT – triacetato de celulose	PEAs – poliéster-amida)s	PTFE – politetrafluoretileno
EC – etilcelulose	PEAD – polietileno de alta densidade	PTT – politereftalato de trimetileno
EP – poliepóxido	PEBA – poliéter bloco amida	PU – poliuretano
ETAR – estação de tratamento de águas residuais	PEBD – polietileno de baixa densidade	PUR – poliuretano termofixo
EUA – Estados Unidos da América	PEBDL – polietileno de baixa densidade linear	PVA – álcool polivinílico
EVA – acetato-vinilo de etileno	PEEK – poliéter-éter-cetona	PVAc – acetato de polivinilo
FORSU – fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos	PEF – polietileno furanoato	PVC – policloreto de vinil
GEE – gases com efeito de estufa	PEI – polieterimida	ROP – polimerização por abertura de anel
k – quilo	PEST – poliéster	SAN – copolímero estireno-acrilonitrila
MC – metilcelulose	PESu – polietileno succinato	t – toneladas
MOs – microrganismos	PET – polietileno tereftalato	TPC – quitosana termoplástico
MP – microplástico	UHMWPE – polietileno de elevado peso molecular	TPI – poliimida termoplástico
M – milhões	PF – fenol-formaldeído	TPS – amido termoplástico
NC – nitrocelulose	PGA – ácido poliglicólico	TPU – poliuretano
NGL – líquidos do gás natural	PHA – polihidroxialcanoato	termoplástico
I&D – investigação e desenvolvimento	PHB – polihidroxibutirato	UE – União Europeia
PA – poliamida	PHBHx – polihidroxibutirato co-polihidroxihexanoato	UF – ureia-formaldeído
PAI – poliamida-imida	PHBV – polihidroxibutirato co-valerato	
PAN – poliacrilonitrila	PHHx – polihidroxihexanoato	
PBAT – polibutileno tereftalato co-adipado	PHV – polihidroxivalerato	
	PI – poliimida	
	PIR – poliimida termofixo	

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

Em 1870's foram sintetizados os primeiros plásticos derivados de petróleo e cerca de 50 anos depois esses plásticos passaram a ser produzidos à escala comercial (Tabela A-1). Há 70 anos atrás a produção global de plásticos era de apenas 2 milhões de toneladas por ano (Mt/ano) e atualmente já são produzidos cerca de 380 Mt/ano. Plásticos esses que não se biodegradam e que depressa foram convertidos em resíduos. Em 2010 geraram-se mais de 270 milhões de toneladas (Mt) de resíduos plásticos por todo o Mundo, dos quais 36% provinham dos EUA (Estados Unidos da América) e da China. Em países como o Sri Lanka, Filipinas e China, mais de 70% dos resíduos são descartados ou geridos de forma inadequada, como lixeiras ou aterros a céu aberto (Geyer et al., 2017; Jambeck et al., 2015).

A quantidade de resíduos plásticos gerada anualmente deve-se ao uso intensivo de plásticos não biodegradáveis em produtos com curto tempo de vida – as embalagens. Em 2015, dos 146 Mt de embalagens de plástico produzidas, 141 Mt foram descartadas (Geyer et al., 2017). As poliolefinas, família dos polietilenos (PEs) e dos polipropilenos (PP), compõe mais de 50% dos resíduos plásticos primários gerados e cerca de 11% correspondem ao polietileno tereftalato (PET) (Geyer et al., 2017). O que faz das poliolefinas (POs) um tipo de polímeros mais sintetizados e disponíveis no mercado, contribuindo com 48% da capacidade de produção global de plásticos primários (Geyer et al., 2017). São materiais que quando são descartados em meio aquático podem demorar entre 200 a 500 anos a degradarem-se (NH Department of Environmental Services, 2018).

O facto de a taxa de geração de resíduos plásticos descartáveis ser superior à taxa a que se degradam, fez com que desde 1950 se tivessem acumulado cerca de 5000 Mt de resíduos plásticos em ambientes naturais e em aterros sanitários (Geyer et al., 2017). Atualmente, mais de 270 quilotoneladas (kt) de plásticos (200 kt de macroplásticos e cerca de 40 kt de microplásticos) encontram-se a flutuar nos oceanos, 36% no Pacífico Norte e 22% no Índico. 29% desses resíduos constituem o *Great Pacific Garbage Patch* – acumulação de plásticos à superfície do oceano Pacífico, com uma extensão de 1,6 milhões de km², composto por resíduos maioritariamente provenientes de países asiáticos, resulta de resíduos mal geridos que acabam nos rios e oceanos, redes de pesca descartadas e embarcações abandonadas (Eriksen et al., 2014; Jambeck et al., 2015).

A remoção e recuperação de plásticos dos oceanos e zonas costeiras é a melhor forma de reduzir rapidamente a quantidade de macroplásticos. Infelizmente a tecnologia atual não consegue remover os microplásticos. Uma vez recuperados, a única forma de eliminar permanentemente estes resíduos não biodegradáveis é via combustão térmica ou via pirólise (Geyer et al., 2017). Para evitar que no futuro se acumulem mais plásticos no meio ambiente, deve-se atuar na principal fonte de

contaminação ao melhorar a gestão de resíduos. Se os macroplásticos não biodegradáveis não forem removidos dos oceanos ou não forem contidos na fonte de poluição, o que vai acontecer é que, a exposição à radiação solar irá provocar a sua fragmentação em partículas menores – microplásticos.

Devido às suas pequenas dimensões, os microplásticos tornam-se difíceis de detectar e remover, acabando por ser ingeridos pelos organismos vivos (Ritchie, 2018) (Tabela A-1). Esta ingestão pode causar redução da capacidade de ingestão e/ou assimilação de nutrientes essenciais ao crescimento e reprodução dos organismos. Foram também já reportados casos de ingestão de macroplásticos, especialmente por espécies marinhas de maior porte (Law, 2017). A ingestão de grandes volumes de plástico pode reduzir significativamente a capacidade do estômago, obstruir ou perfurar o intestino, causar úlceras, ruptura gástrica ou ainda intoxicar (Bergmann et al., 2015; Law, 2017; Moore, 2008). A interação e o emaranhamento, causado principalmente pelos macroplásticos, são outras duas vias que causam impactes negativos nos ecossistemas. Ao emaranharem-se ou ao interagirem, os macroplásticos podem reduzir a atividade dos organismos, contribuindo para a sua morte prematura (Bergmann et al., 2015; Law, 2017).

Cientistas, indústrias dos plásticos e governos têm vindo a reunir esforços para encontrar potenciais alternativas aos plásticos convencionais que mais contribuem para a acumulação de resíduos em ambientes naturais e que ao mesmo tempo possuam maior eficiência de biodegradação, num curto espaço de tempo e sem gerar subprodutos tóxicos. As certificações, as leis e as políticas são fundamentais para o sucesso dos bioplásticos. Em 2018 a Comissão Europeia (CE) adotou a Estratégia Europeia sobre Plásticos, que vai ao encontro ao Plano de Ação para a Economia Circular e contribuirá para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável elaborados pelas Nações Unidas (European Commission, 2018a). A CE tem como principal objetivo político “uma Europa eficiente em termos de recursos” e os biopolímeros biodegradáveis e a gestão eficiente de resíduos são a chave para atingir esse fim (European Bioplastics, 2017a).

1.2 Objectivo do Trabalho

O objectivo deste trabalho é apresentar uma revisão crítica dos principais bioplásticos atuais, analisando o quanto eficazes e eficientes eles são como substitutos dos plásticos convencionais, não só em termos de capacidade de biodegradação, mas também em termos das propriedades mecânicas requeridas, custos e preço de mercado, disponibilidade de matéria-prima, impactos ambientais adversos, opções de descarte e adesão dos vários stakeholders.

1.3 Estrutura da Dissertação

A estrutura deste trabalho é composta por cinco capítulos principais. O capítulo 1 aborda brevemente a problemática dos resíduos plásticos no meio ambiente e a importância da biotecnologia como parte da solução para este problema. O capítulo 2 inclui uma definição de conceitos associados ao tema, uma vez que estes não são atualmente consensuais na utilização na literatura. É ainda apresentada uma caracterização e classificação dos polímeros plásticos de acordo com as suas propriedades físico-químicas e descreve como estas propriedades são determinantes na análise comparativa dos diversos polímeros. No capítulo 3 é apresentada uma análise exaustiva dos diferentes tipos de “bioplásticos”, a sua capacidade de biodegradação e os principais mecanismos de degradação, estudos de análise de ciclo de vida, análise de mercado e enquadramento legal. No capítulo 4 é feita uma discussão crítica da informação apresentada, onde se abordam as vantagens e desvantagens dos bioplásticos face aos plásticos convencionais e quais as oportunidades e desafios para o futuro. Finalmente, no capítulo 5, é realizada uma síntese das principais conclusões obtidas na análise.

2. Conceitos e Classificação dos Plásticos

2.1 Considerações Gerais

No desenvolver desta tese irão ser abordados alguns conceitos fundamentais como “bioplástico”, entre outros conceitos relacionados ao mesmo e que poderão variar de acordo com a fonte (contexto geográfico, legal/político, científico/académico e empresarial/económico). É necessário esclarecer e definir alguns desses conceitos para analisar e tratar dados (estatísticos e perspetivas de mercado) de acordo com os mesmos critérios e princípios e para que se possa comunicar de forma adequada com os produtores e consumidores relativamente às características dos bioplásticos, de como descarta-los e qual a sua contribuição para as questões ambientais face aos outros bioplásticos (Casale, 2011; Lambert and Wagner, 2017a).

2.2 Principais Conceitos

2.2.1 Polímero e Plástico

Os termos “polímero”, “plástico”, “elastómero”, “fibra” e “resina” são frequentemente utilizados como sendo o mesmo tipo de material, quando na realidade se referem a materiais distintos.

Segundo Callister (2002), polímero é um composto sólido, não-metálico (normalmente orgânico), cuja estrutura é composta por pequenas unidades de repetição (mero) tipicamente conectadas por ligações covalentes. Os polímeros podem ser classificados, quanto ao seu comportamento mecânico, em elastómeros, plásticos e fibras e qualquer um deles pode ser uma resina.

O plástico é um material sólido, composto essencialmente por uma ou mais substâncias poliméricas orgânicas de alto peso molecular, podendo conter também aditivos e experimentar uma deformação permanente (deformação plástica). O elastómero (ou borrachas) é um material polimérico que pode experimentar deformações elásticas grandes e reversíveis (Callister, 2002).

A fibra é qualquer polímero, metal ou cerâmica que tenha sido estirado na forma de um filamento longo e delgado com pelo menos uma relação comprimento-diâmetro de 100:1 (Callister, 2002).

Resina é qualquer classe de material orgânico sólido, semi-sólido ou líquido, de origem natural ou sintética, com um alto peso molecular e sem ponto de fusão (Harper, 2004). Segundo a IUPAC, resina é uma substância sólida macia ou altamente viscosa, contendo geralmente pré-polímeros de termofixos, com grupos reativos (Jones et al., 2004).

2.2.2 Microplástico

A maioria dos autores define “microplásticos” (MPs) como partículas de plástico cujo diâmetro é inferior a 5 mm (Barnes et al., 2009; Lambert and Wagner, 2017b; Moore, 2008). Tem sido sugerido que este termo seja redefinido como partículas inferiores a 1 mm (Andraday, 2011; Browne et al., 2011; Lambert and Wagner, 2017b) e que seja introduzido o termo “mesoplástico” para representar as partículas cujo diâmetro está compreendido entre 1mm e 2,5 mm (GESAMP, 2015; Lambert and Wagner, 2017b). Alguns autores ainda subdividem os plásticos de diâmetro <5 mm em 3 classes: “mesoplástico” se [5 mm – 1 mm[; “microplástico” se [1mm - 0,1 μm [e “nanoplástico” se [0,1 μm – 0 μm] (Lambert et al., 2014). A definição mais recente é “qualquer partícula sólida sintética ou matriz polimérica, com forma regular ou irregular e com tamanho entre 1 μm a 5 mm, de origem primária ou secundária na fabricação, insolúveis em água” (Frias and Nash, 2019).

Neste trabalho irá se considerar o termo MP como plástico de dimensão <5 mm pois é a partir deste diâmetro que as partículas de plástico são ingeridas pelos microrganismos (MOs) (GESAMP, 2015; Lambert and Wagner, 2017b).

2.2.3 Plástico de Base Biológica e Plástico de Base Fóssil

Segundo a APA (2015), os plásticos de base biológica são plásticos sintetizados a partir de polímeros de origem em matérias-primas renováveis pela ação de organismos vivos. Um plástico de base biológica ou à base de biomassa contém carbono orgânico de origem renovável, tais como os recursos agrícolas, florestais ou marinhos, fungos, MOs ou algas (ASTM D6866) (Lambert and Wagner, 2017a). Estes polímeros também podem ser denominados de biopolímeros (Brito et al., 2011). Já o plástico de base fóssil é derivado de matéria-prima fóssil como o petróleo ou gás natural, e como tal têm origem em matérias-primas não-renováveis (Alshehrei, 2017; EIA U.S. Energy Information Administration, 2019).

2.2.4 Plástico Degradável e Plástico Biodegradável

A degradação é uma alteração química, física ou físico-química e bioquímica nos polímeros que ocorre como resultado de fatores abióticos e bióticos. A degradação química inclui degradação por oxidação ou por hidrólise. A degradação física ou físico-química inclui a foto-degradação por ação da radiação UV, a degradação térmica por ação da temperatura/calor e a degradação mecânica por fragmentação mecânica (Shah et al., 2008; Vasile, 1993). A degradação bioquímica ou biodegradação é a degradação oxidativa e/ou hidrolítica, seguida da degradação microbiana (Harper and Petrie, 2003; Vasile, 1993) e refere-se à degradação e assimilação de polímeros por MOs vivos, para produzir produtos de degradação (Alshehrei, 2017; Raaman et al., 2012).

Tendo em consideração as definições anteriores, o plástico degradável é aquele que sofre alterações significativas na sua estrutura química quando sujeito a condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas ou todas as suas propriedades (ASTM D883) (Lambert and Wagner, 2017a). Este tipo de plástico pode ser de vários tipos:

- **plástico hidro-degradável:** plástico degradável no qual a degradação resulta de hidrólise (ASTM D883) (Lambert and Wagner, 2017a).
- **plástico foto-degradável:** plástico que se desintegra/fragmenta em pedaços mais pequenos (MPs) quando exposto por muito tempo à radiação UV (Alshehrei, 2017; Arikán and Ozsoy, 2014; Lambert and Wagner, 2017a).
- **plástico oxo-degradável ou oxo-fragmentável:** plástico sintetizado a partir de polímeros de origem petroquímica cuja degradação ocorre por um processo de oxidação-fragmentação resultante da formulação com um ou vários aditivos, designadamente sais metálicos, com efeito catalisador da degradação abiótica na presença de oxigénio (APA, 2015). Este tipo de plástico não sofre degradação pela ação microbiana, resultando em pequenos fragmentos – microplásticos (Kubowicz and Booth, 2017; O'Brine and C.Thompson, 2010).
- **plástico biodegradável:** plástico naturalmente degradável biologicamente resultando em dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa (APA, 2015). São plásticos especificamente formulados para se degradar rapidamente de uma maneira ambientalmente aceite, assim que a sua vida útil esteja completa (C. A. Harper & Petrie, 2003). Todos os polímeros estão sujeitos a algum tipo de biodegradação (Gewert et al., 2015; Harper and Petrie, 2003), mas apenas os polímeros que se degradam sob condições estabelecidas pela norma ISO 17088 (ou outras semelhantes) são considerados biodegradáveis.
- **plástico oxo-biodegradável:** consiste de polímeros contendo aditivos que aceleram sua degradação oxidativa na presença de luz ou calor, a fim de formar fragmentos oxidativos que sejam passíveis de sofrer biodegradação (Brito et al., 2011).
- **plástico compostável:** plástico de base biológica, capazes de sofrer degradação biológica (metabolização por MOs) dentro de determinadas condições e compostáveis nos termos definidos na norma EN 13432:2000 (APA, 2015) ou ISO 17088. Todos os polímeros compostáveis são biodegradáveis, mas o contrário pode não se verificar (Geueke, 2014).

2.2.5 Bioplástico

Do ponto de vista do consumidor, bioplástico é todo o plástico “que é amigo do ambiente, que persiste por um curto período de tempo e que é menos tóxico do que os plásticos convencionais” (Iles and Martin, 2013; Lambert and Wagner, 2017a; Sudesh and Iwata, 2008).

Segundo a IUPAC, bioplástico é um plástico obtido exclusivamente a partir da biomassa (Vert et al., 2012), mas para muitas empresas de manufaturação de plásticos, em muitos estudos científicos e de acordo com a European Bioplastics, bioplásticos são polímeros biodegradáveis (com biodegradabilidade aprovada pelo EN 13432) de base biológica e/ou petroquímica ou polímeros de

base biológica não biodegradáveis (Casale, 2011; European Bioplastics, 2017b; Oever et al., 2017). No fundo, o termo bioplástico tanto pode referir-se à origem biológica do polímero, como ao seu caráter biodegradável (Van den Oever et al., 2017).

Na comunidade científica e nos relatórios elaborados pela comunidade europeia o termo polímero/plástico de origem biológica (ou petroquímica) biodegradável (ou não-biodegradável) tem sido usado em detrimento do termo bioplástico.

Por uma simplificação da análise de mercado, que foi feita na sua maioria com base nos relatórios elaborados pela European Bioplastics, no capítulo 3 desta tese usou-se o termo bioplástico como um termo genérico para qualquer plástico que não seja de “origem petroquímica e não-biodegradável”, fazendo sempre uma distinção clara dos plásticos quanto à origem da sua matéria-prima e quanto ao seu carácter biodegradável.

2.3 Classificação dos Polímeros Plásticos

Os polímeros são caracterizados de acordo com as suas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas (Callister, 2002). As propriedades químicas incluem peso molecular, cristalinidade, reticulação e existência de ligações hidrolisáveis e hidrofobicidade. As propriedades físicas remetem para o tamanho, forma e densidade (ρ) do polímero. As propriedades mecânicas para o limite de resistência à tração (σ_s), o alongamento na fratura (ϵ_b) e o módulo de elasticidade (E)) e as propriedades térmicas dizem respeito à temperatura de transição vítreia (T_v) e temperatura de fusão (T_f) (Ahmed et al., 2018; Callister, 2002; Lambert and Wagner, 2017a; Wolf et al., 2005). Muitas destas propriedades irão determinar as qualidades relevantes na fabricação e design de polímeros (Pastixportal, n.d.; Raziyafathima et al., 2016) e qual a disposição final mais adequada para o produto.

Tendo em conta as diferentes propriedades assinaladas, os polímeros plásticos podem ser classificados quanto às seguintes categorias: (Figura 2.1)(Tabela A-2)

- Origem do material polimérico, podendo classificar-se em: (Colmenares and Kuna, 2017; Harper and Petrie, 2003)
 - **naturais:** ocorrem naturalmente no ambiente e derivam de fontes naturais como plantas, animais, fungos e bactérias. São produzidos e, na sua maioria, degradados por processos biológicos (ex.: proteínas e polissacarídeos).
 - **artificiais (ou semi-sintéticos):** obtêm-se a partir da transformação de polímeros naturais (ex.: plásticos celulósicos e polihidroxialcanoatos (PHAs)).
 - **sintéticos:** não ocorrem naturalmente no ambiente e derivam, em grande parte, de refinados do petróleo. São produzidos artificialmente pelo Homem, recorrendo a processos químicos e, na sua maioria, o processo de degradação é não biológico (ex.: policloreto de vinil (PVC), POs, polibutileno succinato (PBSu) e policaprolactona (PCL)).

- Comportamento térmico ou características tecnológicas, podendo classificar-se em: (Bireley, 2015; Callister, 2002; Gohil, 2017; Pastixportal, n.d.)
 - **termoplásticos:** possuem cadeias lineares ou ramificadas e geralmente curtas (20.000 a 500.000 dalton). Quando aquecidos não sofrem alteração na sua composição química, podendo ser moldados inúmeras vezes. A temperaturas mais elevadas amolecem, mas quando arrefecidos endurecem (ex.: POs, poliestireno (PS), poliamidas (PAs), PVC, policarbonato (PC) e acetato de celulose (CA)).
 - **termofixos:** possuem uma cadeia longa (na ordem dos milhões de mero) e entrelaçada, adquirindo uma estrutura ramificada e reticulada. A sua rigidez é imutável, o que os torna infusíveis e não recicláveis mecanicamente. Tal propriedade é consequência de reações químicas irreversíveis que ocorrem durante o processo de termoendurecimento. Possuem grande resistência, insolubilidade e são completamente amorfos (ex.: resinas termofixas).
- Composição química do polímero, podendo classificar-se em: (Callister, 2002)
 - **homopolímeros:** sua cadeia é composta por apenas um tipo mero, derivado de um único monómero.
 - **copolímeros:** sua cadeia é composta por dois ou mais tipos de mero, derivado de mais de um monómero (ex.: acrilonitrila butadieno estireno (ABS), acetato-vinilo de etileno (EVA) e copolímero estireno-acrilonitrila (SAN)).
- Natureza da cadeia principal, podendo classificar-se em: (Gewert et al., 2015; Kantoviscki, n.d.)
 - **polímeros homogéneos:** o esqueleto da cadeia é formado apenas por átomos de carbono (ex.: PE, PP, PS e PVC).
 - **polímeros heterogéneos:** o esqueleto da cadeia é formado por vários elementos diferentes (ex.: polissacarídeos, PAs, poliuretano (PU), poliéteres e poliésteres (PESTs)).
- Estrutura das cadeias moleculares do polímero, podendo classificar-se em: (Callister, 2002; Klein, 2011)
 - **polímeros lineares:** são aqueles cujas unidades mero estão unidas ponta a ponta em cadeias únicas (ex.: termoplásticos PE, PVC, PS, PA e polimetil metacrilato (PMMA)).
 - **polímeros ramificados:** polímeros onde as cadeias de ramificações laterais encontram-se conectadas às cadeias principais (ex.: polietileno de baixa densidade (PEBD) e ABS).
 - **polímeros com ligações cruzadas:** polímeros onde as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições através de ligações covalentes (ex.: resinas termofixas e PESTs termofixos).
 - **polímeros em rede (ou reticulados):** polímeros em que as unidades mero possuem três ligações covalentes ativas, formando redes tridimensionais (ex.: termofixos poliepóxido (EP) e fenol-formaldeído (PF)).
- Capacidade de biodegradação, podendo classificar-se em: (Ahmed et al., 2018; Raziyafathima et al., 2016)

- **não biodegradáveis:** são na sua maioria sintéticos, com cadeias longas e de elevado peso molecular. São altamente estáveis e não entram nos ciclos de degradação da biosfera. A taxa de degradação é muito lenta para ser desintegrado por completo (ex.: poliéster-éter-cetona (PEEK), politetrafluoretileno (PTFE) e polibutileno tereftalato (PBT)).
 - **biodegradáveis:** possuem cadeias mais curtas e de menor peso molecular. Tanto os biopolímeros como os plásticos de origem fóssil podem ser considerados biodegradáveis, dependendo do grau de biodegradabilidade e assimilação microbiana (ex.: PHA, ácido poliláctico (PLA), PBAT e amido termoplástico (TPS)).
- Mecanismos de polimerização, podendo classificar-se em: (Callister, 2002; Klein, 2011)
 - **polímeros de adição:** obtido por reações de adição entre moléculas em que as unidades monoméricas bifuncionais são todas iguais (mero = monómero). Estas unidades podem ser fixadas em cadeia (reação em cadeia) por abertura do anel (ROP), troca iônica ou por radicais livres (ex.: POs, PVC, PS, PMMA, PLA e PCL), ou podem ser fixadas por etapas (reação em estágios), em que os eletrões de uma ligação dupla se rearranjam para formar uma ligação simples com outra molécula (ex.: PUs e EP).
 - **polímeros de condensação:** resultam de reações químicas intermoleculares por etapas, envolvendo mais do que uma espécie de monómero (mero ≠ monómero) (ex.: polissacarídeos, proteínas, PAs, PCs, poliimida (PIs), PF e ureia-formaldeído (UF)). Geralmente, desta reação resulta um subproduto de baixo peso molecular, como H₂O, HCl ou KCl.
- Cristalinidade, podendo classificar-se em: (Callister, 2002)
 - **polímeros cristalinos:** quando o polímero tem uma matriz periódica e repetida de átomos ou moléculas. As cadeias moleculares encontram-se densamente compactadas num arranjo ordenado e paralelo (ex: polímeros de cadeia linear). O módulo de tração (ou de elasticidade)(propriedade que mede a rigidez) e a resistência (mecânica ou térmica) são tanto maiores, quanto maior o grau de cristalinidade do polímero. O seu grau de cristalinidade é >95%.
 - **polímeros amorfos:** quando possui uma estrutura não cristalina, ou seja, não há ordem entre cadeias e as distâncias inter-cadeias são irregulares (ex.: polímeros de cadeia em rede). O seu grau de cristalinidade é próximo de 0%.
 - **polímeros semi-cristalinos:** (ex.: polímeros de cadeia ramificada e/ou cruzada)

3. Bioplásticos

3.1 Tipos de Plásticos

Os polímeros plásticos com interesse neste trabalho podem ser classificados em quatro tipos, de acordo com o seu teor em matéria de origem biológica e de acordo com a sua capacidade de biodegradação (Figura 3.1): Biopolímeros biodegradáveis; Biopolímeros não biodegradáveis; Petroquímicos biodegradáveis; Mistura/Ligas de biopolímeros biodegradáveis.

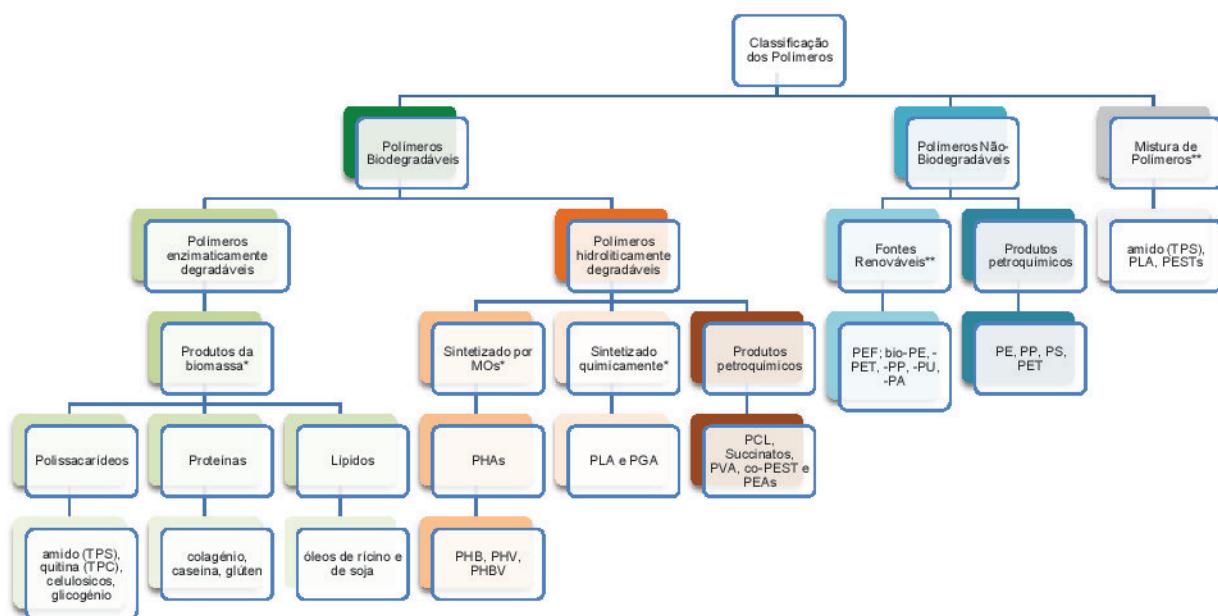


Figura 3.1 – Classificação dos plásticos tendo em conta a sua biodegradabilidade: * com origem biológica; ** com origem biológica parcial ou completa (Bassas, 2018; Calegari and Oliveira, 2016; Lopes et al., 2017).

Serão também apresentados alguns dos plásticos convencionais mais importantes no mercado para estabelecer um ponto de comparação com os bioplásticos.

3.1.1 Biopolímeros biodegradáveis

Muitos destes polímeros são poliésteres alifáticos ou policarbonatos e devido às suas fracas ligações intermoleculares, possuem excelente biodegradabilidade e portanto estão mais suscetíveis à degradação microbial. A base biológica e biodegradável confere-lhes maior biocompatibilidade, pelo que, uma vez ingerido por organismos vivos, os danos são menores do que os causados pelos plásticos convencionais. Os MPs gerados a partir dos plásticos convencionais têm a capacidade de adsorver poluentes hidrófilos (Bergmann et al., 2015; Middleton and Tipton, 2000; Moore, 2008; Oever et al., 2017).

Os biopolímeros biodegradáveis são, na sua maioria, termoplásticos e possuem propriedades mecânicas similares às das POs, PS e PVC (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Tokiwa et al., 2009). Estes polímeros são de origem semi-sintética, geralmente produzidos por processos de fermentação biológica usando matérias-primas agrícolas renováveis e sustentáveis, como amido, óleo ou biomassa lignocelulósica (Bassas, 2018).

- **Agro-polímeros provenientes da biomassa animal ou vegetal**

- *Plásticos celulósicos*

Este tipo de materiais são à base de celulose, um dos polímeros naturais mais abundantes no mundo e pode ser extraído da madeira seca, palha, juta, linho, cânhamo, algodão etc. A forma de celulose mais abundante e que é usada nos plásticos é do tipo α . A estrutura mero destes polímeros é $(C_6H_{10}O_5)_n$ e é cíclica, podendo repetir-se milhares de vezes, ligadas covalentemente por grupos éter (ligações glicosídicas), possuindo uma cadeia linear e propriedades mecânicas das fibras termoplásticas (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Harper and Petrie, 2003; Steinbüchel, 2005). A estrutura cíclica da cadeia principal e as ligações covalentes conferem ao polímero uma maior cristalinidade e rigidez, T_f e T_v elevadas (Tabela 3-1) e consequente maior resistência. Embora a celulose tenha natureza hidrofílica, é insolúvel em água e é um bom isolante térmico (Bassas, 2018; Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Steinbüchel, 2005). Ainda assim, estes polímeros são limitados pela temperatura (decompõe-se quando atingem o ponto de fusão) e não são tão resistentes a ambientes extremos como muitos dos outros termoplásticos (Harper and Petrie, 2003). Os polímeros naturais podem ser modificados, a fim de melhorar as suas propriedades fisico-químicas, mantendo o polímero intacto (Rudnik, 2008). Exemplos deste tipo de polímeros são a celulose regenerada (ex.: acetato, lyocell, viscose e cupro (Chen, 2015)), os ésteres de celulose (CA, buriato acetado de celulose (CAB), propionato acetado de celulose (CAP) e triacetato de celulose (CT)), os éteres de celulose e os celuloides.

A celulose regenerada é resultado da conversão da celulose natural num derivado celulósico solúvel e subsequentemente regenerado, podendo adquirir a forma de fibra (ex.: rayon ou viscose) ou de película/filme (ex.: celofane). A fibra de celulose regenerada foi a primeira fibra sintética aplicada na indústria têxtil e de vestuário e, nos primeiros anos do seu desenvolvimento (1850s), ganhou o nome popular de “seda artificial”, pois foi produzida para substituir a seda (Woodings, 2001). Devido ao seu baixo custo e ampla gama de propriedades úteis, o celofane é um dos filmes mais utilizados atualmente (Harper and Petrie, 2003).

Os ésteres de celulose CA, CAB e CAP são os três mais conhecidos e usados devido à sua rigidez, resistência às condições exteriores adversas e de grande durabilidade. O CAB e o CAP são preferidos ao CA por serem menos duros, menos rígidos e mais económicos (Harper and Petrie, 2003). Já dos éteres de celulose, o metilcelulose (MC) e o etilcelulose (EC) são os mais importantes

do ponto de vista comercial. São conhecidos por manterem as suas propriedades mecânicas quando sujeitos a temperaturas negativas, ambientes húmidos e compostos alcalinos ou ácidos. São produzidos a partir de polpa de madeira ou linters de algodão. Dos celuloides, o mais importante é o nitrocelulose (CN), pois além de possuir grande resistência a impactos, é um dos plásticos mais baratos e é dos termoplásticos mais antigos (desde 1855). Contudo possui baixa resistência térmica, é inflamável e instável (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Harper and Petrie, 2003).

Dos três tipos de polissacarídeos de origem vegetal (celulose, hemicelulose e lignina), a celulose é aquela que possui propriedades mais interessantes para substituto de plásticos convencionais. Tem maior σ_s , menor absorção de água e tem propriedades de degradação (térmica, UV e biológica) intermédias. Já a lignina tem um σ_s menor e é das fibras naturais mais resistentes à degradação térmica e microbiana (Prambauer et al., 2019).

- *Polímeros do amido*

O amido é um biopolímero natural, produzido pelas plantas (trigo, batata, milho, etc) e é composto por amilose linear e amilo-pectina ramificada (Mohanty et al., 2000). Tal como a celulose, o amido possui uma estrutura cíclica e a sua unidade de repetição também é $(C_6H_{10}O_5)_n$ e a polimerização é por condensação. A grande diferença entre ambos os polímeros é que o amido é formado a partir de α -glicose, enquanto a celulose é à base de β -glicose, fazendo com que o amido possa ser mais linear ou ramificado, possa formar estruturas compactas e seja facilmente decomposto (Chemistry LibreTexts, 2019). Possui as vantagens de ser biocompatível e completamente biodegradável, ser um dos materiais mais baratos no mercado e ser facilmente modificado quimicamente. As principais desvantagens dos polímeros do amido são a sensibilidade à água e as más propriedades mecânicas causadas pelo elevado grau de cristalinidade. Para superar a sensibilidade à humidade e reduzir sua fragilidade, o amido é quimicamente modificado e misturado com outros biopolímeros (Chemical Retrieval on the Web, 2019a) ou então submetido a tratamentos específicos como a plastificação (Glenn et al., 2014; Weber, 2000). Um exemplo de um polímero do amido é o TPS, um polímero artificial à base de amido modificado. Este tipo de polímeros substituem parcialmente as POs (PEBD, polietileno de alta densidade (PEAD) e PP) e o PS (Brito et al., 2011).

- *Quitosana termoplástica (TPC)*

O TPC é um polímero à base de quitina (insolúvel em água), molécula natural que representa a segunda maior fonte de polissacarídeos (Kittur et al., 1998). Este biopolímero pode ser encontrado nas paredes celulares de fungos, microalgas ou em conchas de artrópodes. A quitosana (chs) do TPC é derivada da quitina por processos químicos e tem-se tornado importante devido às suas propriedades anti-microbianas, biocompatibilidade e biodegradabilidade (Matet et al., 2013).

- *Proteínas e polipeptídeos*

As proteínas, copolímero dos aminoácidos, são polímeros naturais extraídos de plantas (ex.: trigo (glúten), soja, milho, ervilhas e batatas) ou de origem animal (ex.: caseína, colagénio (gelatina), seda, lã, soro do leite e queratina). São polímeros de condensação em que a estrutura mero genérica é $(C_2H_2ONR)_n$ (Rudnik, 2008). Polímeros à base de proteínas são usados como substitutos dos plásticos termofixos (ex.: caseína e soja) ou usados na indústria alimentar como matéria-prima para a produção de filmes e espuma (caso do colagénio) (Weber, 2000). Tal como acontece nos polímeros à base de amido, é necessário adicionar agentes plastificantes (compostos naturais como ceras e óleos) aos polímeros à base de glúten/soja, a fim de torná-los mais maleáveis e menos ríjos (Rudnik, 2008). Nos dias de hoje, plásticos baseados em proteína de soja com aditivos e agentes redutores são biodegradáveis e possuem alto grau de resistência à tração e resistência à água (Mohanty et al., 2000).

- *Lípidos*

Lípidos, como os ácidos-gordos ou o glicerol, são a base para várias classes de biopolímeros não biodegradáveis como o bio-PU, o bio-PA, bio-PEST e bio-epóxi, possuindo propriedades semelhantes às dos plásticos convencionais. Os lípidos que os constituem podem ser de origem animal ou vegetal (óleo de rícino, óleo de soja, etc).

- *Outros*

Existem outros biopolímeros biodegradáveis, à base de biomassa, como é o caso do bio-PBSu, seus copolímeros e celulose microbial. Os blocos de construção do bio-PBSu, nomeadamente o ácido succínico e o butanodiol, podem ser ambos sintetizados a partir de matéria-prima renovável, como glicose ou sacarose, via fermentação ou por ação microbiana (Bechthold et al., 2008; Debuissy et al., 2016; McKinlay et al., 2007).

- **Polímeros sintetizados por microrganismos**

- *Poli(β -hidroxialcanoato)s (PHAs)*

Os PHAs são poliésteres alifáticos polihidroxialcanoatos cuja unidade mero é o β -hidroxíácido. São produzidos artificialmente por processos de fermentação por uma variedade de MOs (ou por vegetais geneticamente modificados) sob diferentes condições nutricionais e ambientais, e funcionam como reservas de carbono/energia desses MOs em situações de stress de nutrientes (Bassas et al., 2006; Bayer and Jungbauer, 2001; Prieto et al., 2007; Verlinden et al., 2007). São polímeros de condensação, formando uma cadeia linear ou ramificada cuja a estrutura mero genérica é $(C_3H_3O_2R)_n$. Têm propriedades dos termoplásticos, podendo variar conforme a fonte de carbono

(normalmente polissacarídeos provenientes da cana de açúcar, beterraba, milho, batata ou trigo) e dos MOs que o sintetizam (Tabela 3-1) (Bassas et al., 2015; Steinbüchel and Valentin, 1995; Witholt and Kessler, 1999). Atualmente têm sido feitos estudos para usar outras fontes de carbono alternativas na produção de PHAs, tais como CO₂, restos de comida, fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU) e lamas de estação de tratamento de águas residuais (ETAR) (Arcos-Hernandez et al., 2012; European Commission, 2017; Ghinea et al., 2016; Tsang et al., 2019). A modificação das propriedades dos PHAs, como a adição de amaciadores, é fundamental para aumentar a sua elasticidade e torná-la mais competitiva com os plásticos petroquímicos tradicionais. Os PHAs são os mais promissores a surgir nos próximos anos pois são um dos materiais que melhor se biodegradam (tanto em condições aeróbias como em condições anaeróbias, sem formar produtos tóxicos) e são sintetizados a partir de matérias-primas renováveis de baixo custo, com impacto ambiental mínimo (Bassas, 2018; Tokiwa et al., 2009). Exemplos de PHAs são o PHB (polihidroxibutirato), o polihidroxibutirato co-valerato (PHBV) e o polihidroxibutirato co-polihydroxihexanoato (PHBHx).

Os polihidroxialcanoatos PHB, polihidroxivalerato (PHV) e polihidroxihexanoato (PHHx) podem ser copolimerizados entre si, dando origem ao PHBV e ao PHBHx (Mohanty et al., 2000). Estes polímeros são considerados os melhores candidatos a substitutos do PEBD, PS e do PP pois exibem propriedades físico-químicas semelhantes (Wolf et al., 2005).

O PHB é um termoplástico semi-cristalino, 100% biodegradável e biocompatível e as suas propriedades são semelhantes às do PP (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Wolf et al., 2005).

O PHBV surgiu em 1980's com o intuito de substituir as POs petroquímicas (PEs e o PP), possuindo propriedades físicas muito semelhantes. Substitui também, mas com menos sucesso, o PVC, o ABS e o PU. Embora o PHBV seja biodegradável, biocompatível e de fácil processamento, o custo proibitivo, a baixa resistência ao impacto e o elevado grau de cristalinidade, limitam a sua aplicação (Tabela 3-1) (Brito et al., 2011; Mohanty et al., 2000).

O PHBHx resulta da copolimerização do PHB com o PHHx, em bloco ou aleatória, sintetizado por *Pseudomonas putida*. Este copolímero é uma classe especial de polímero que muda abruptamente do monómero do PHB puro para o monómero do PHHx puro, o que o torna muito diferente dos copolímeros comuns que mantêm uma composição média constante ao longo da cadeia. Exibe propriedades duplas de dois constituintes homopoliméricos individuais ligados covalentemente: tem dois T_v e propriedades mecânicas mais flexíveis devido a um maior alongamento e maior rigidez. Os copolímeros aleatórios têm a desvantagem de se alterarem com o envelhecimento (Tripathi et al., 2012).

- **Polímeros obtidos a partir da biotecnologia**

Os polímeros desta categoria são poliésteres alifáticos polihidroxialcanoatos cuja unidade mero é o α-hidroxiácido ((C₂HO₂R)_n) e são quimicamente sintetizados a partir de produtos biológicos naturais (ácido láctico ou ácido glicólico) ou sintéticos (ácido alfa-hidróxido ou alfa-hidroxiácido) (Fonseca et al., 2014). Exemplos deste tipo de polímeros são o PLA, o ácido poliglicólico (PGA) e

respectivo copolímero poli(ácido láctico – ácido glicólico) (PLGA). Podem ser degradados por hidrólise não enzimática ou enzimática da ligação éster, originando como produtos de degradação metabolitos naturais no corpo humano (Nair and Laurencin, 2007; Ulery et al., 2011).

- *Polímero de ácido láctico ou poli(ácido láctico) (PLA)*

O PLA é um poliéster alifático obtido por processos de fermentação de recursos renováveis (cana de açúcar, beterraba, milho, mandioca ou até mesmo de CO₂, restos de comida, FORSU e águas residuais (Bogaert and Coszach, 2000; Bubacz and Goldsberry, 2014; Castro-Aguirre et al., 2016; Ghinea et al., 2016; Hu et al., 2016; Nakasaki et al., 1999)), seguido de polimerização por condensação de ácidos lácticos (Bastos, 2007; Rudnik, 2008; Tokiwa et al., 2009). Este polímero apresenta propriedades semelhantes às do PET, PAs, PEAD, PS e PP, o que o torna um potencial substituto destes polímeros (Tabela 3-1) (Brito et al., 2011). É um dos biopolímeros biodegradáveis mais importantes devido às suas propriedades, como a elevada resistência à tração e biocompatibilidade (Bassas, 2018; Chemical Retrieval on the Web, 2019a) e embora os subprodutos da sua degradação não sejam tóxicos, a degradação não é completa e é demorada, pois a abundância dos MOs que o degradam não estão amplamente distribuídos e, portanto, são menos suscetíveis ao ataque microbiano em comparação com outros polímeros alifáticos microbianos e sintéticos (Pranamuda et al., 1997; Suyama et al., 1998; Tansengco and Tokiwa, 1997). Para fazer face a estas limitações, o bio-PBSu é adicionado a este polímero, como plastificante (Bhatia et al., 2007).

- *Polímero de ácido glicólico ou poli(ácido glicólico) (PGA)*

O PGA é um polímero termoplástico derivado do ácido glicólico existente nas plantas (ex.: cana-de-açúcar) ou sintetizado a partir de ácido alfa-hidróxido. É obtido por policondensação de ácidos glicólico e é dos poliésteres alifáticos lineares mais simples. As suas propriedades físico-químicas incluem uma boa resistência e rigidez (principalmente se na forma de fibra), baixa permeabilidade a gases, possui uma taxa de biodegradação elevada e devido ao elevado grau de cristalinidade ele torna-se pouco solúvel na maioria dos solventes orgânicos (Chemical Retrieval on the Web, 2019b; Fonseca et al., 2014; Middleton and Tipton, 2000).

- *Copolímero poli(ácido láctico - ácido glicólico) (PLGA)*

O PLGA resulta da copolimerização dos ácidos glicólico (AG) e láctico (AL) e surgiu em 1970's com o propósito de melhorar as propriedades dos homopolímeros que o constituem e superar as suas limitações. De acordo com a proporção molar dos monómeros AG e AL, as propriedades físico-químicas do PLGA vão variando (Fonseca et al., 2014). O PLGA é um polímero 100% degradável, biocompatível e de fácil processamento. O AL confere menor grau de cristalização, maior

rigidez e torna o polímero hidroliticamente instável, enquanto que o AG confere a biodegradabilidade ao polímero (Ulery et al., 2011).

3.1.2 Biopolímeros não-biodegradáveis

Os biopolímeros não-biodegradáveis são termoplásticos que possuem características idênticas às dos seus ancestrais petroquímicos (Bátori et al., 2018). Os polímeros convencionais (PA, PET, PP, PE, PU,...) obtidos a partir de matéria-prima renovável são chamados de *drop-ins* (IfBB, 2017; Lackner, 2015).

- *Furanoato de polietileno (PEF)*

O PEF é um biopolímero 100% reciclável, produzido a partir de matérias-primas renováveis derivadas de plantas como a cana de açúcar, beterraba, milho, batata e trigo. As suas propriedades superam as do PET, tendo grande potencial para substituir este polímero petroquímico tão usual. O PEF é um copolímero de condensação, permeável a gases, elevada rigidez e T_f e T_v elevados (Tabela 3-2), o que o torna resistente mas não degradável (Omnexus, n.d.).

- *Politereftalato de trimetileno (PTT)*

O PTT é um poliéster aromático linear produzido por policondensação do propano-1,3-diol com o ácido tereftálico puro ou com o dimetyl tereftalato. É um polímero não biodegradável e parcialmente de origem biológica uma vez que o propano-diol é sintetizado por MOs via fermentação. O PTT possui a rigidez, força e resistência ao calor do PET e a boa processabilidade do PBT (Tabela 3-2) (Wolf et al., 2005). É um termoplástico cristalino, duro, forte e extremamente resistente. A densidade, a resistência à tração e as características térmicas encontram-se entre as do PET e do PBT (Kalakkunnath and Kalika, 2006).

- *Biopolímeros de poliamida (bio-PA)*

As bio-PAs são derivadas de recursos renováveis, como gorduras e óleos naturais (ex.: óleo de rícino). A clivagem térmica e alcalina são os processos químicos que estão por detrás da síntese destes polímeros e as bioamidas que os constituem provêm do ácido sebácico (DC10), dando origem ao PA10-10 (náilon_{10,10}), ou do ácido undecanóico, de onde se obtém o PA11 (náilon₁₁). Ambos são poliamidas alifáticas, obtidas por condensação, 100% de origem biológica e possuem excelentes propriedades mecânicas, como a alta resistência à tração e flexibilidade (Tabela 3-2). As elevadas resistências química e térmica e a baixa capacidade em absorver água, faz com que estes polímeros não sejam biodegradáveis (Chemical Retrieval on the Web, 2019b; Soutelo-Maria et al., 2018). Existem ainda outras bio-PAs como o PA4-10, PA5-10, PA6-10 e o PA10-12, mas cujo o teor em recursos renováveis é inferior a 100% (LEPITREB, 2016; Omnexus, n.d.).

Tabela 3-1 – Propriedades dos biopolímeros biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ϵ_b (%)	T_v (°C)	T_f (°C)	Estrutura molecular	Composição química	Mecanismo de polimerização	Estrutura química do mero
soja	-	0,14-1,23	7,1-40,6	2,4-4,3	-	34,7	linear	-	-	-
CA	1,29-1,3	0,6-2,8	13,1-58,6	6-50	100-130	240-249 240		homopolímero	condensação	$(C_{11}H_{14}O_8)_n$ $(C_2H_4O_2)_n$
CAB	1,25 1,17	0,4-1,7	13,8-51,7 30,4	38-74	80-120	127-240 195-205				$(C_{20}H_{32}O_8)_n$ $(C_6H_{12}O_4)_n$
CAP	1,23	0,45-1,4	13,8-51,7	35-60	80-120	188-210				$(C_{17}H_{26}O_8)_n$ $(C_{10}H_8O_6)_n$
CN	-	1,3-1,5	48,3-55,2	-	52,85	-		-	-	$(C_6H_xO_5(NO_2)_y)_n$
chs	1,22-1,28	-	68-90	5-7	-	-		copolímero	condensação	$((C_8H_{13}O_4N)_x(C_6H_7O_4)_y)_n$
TPC	1,75	-	24	30	-	-				$(C_6H_{11}NO_4)_n$
amido	1,17-1,25	0,18-0,28	17-30	670-800	-54	-				$(C_6H_{10}O_5)_n$
TPS	1,5	0,13	1,8-2,4 7,5	53-85 59	60	200-270 256-258	linear ramificado	copolímero	condensação	$(C_3H_4O_2(CH_2))_n$
PHB	1,22	3,1-3,3	25-27	3-6	2,85	173-180				$(C_3H_4O_2(CH_2)_2)_n$
PHV			-							
PHBV	1,25	0,8	35-37 20	5-10 50	3-5 -1	145	linear	copolímero	condensação	$((C_5H_8O_2)_x(C_4H_6O_2)_y)_n$
PHBHx	1,07-1,25	4,88-10,28	1,18-1,66	191,9-222,7	-16,14 e 2,7	172				$((C_6H_{10}O_2)_x(C_4H_6O_2)_y)_n$
PLA	1,26 1,24-1,29	3	50-70	5-10	55-60 154-243	150-160 154-243				$(C_3H_4O_2)_n$ $(C_6H_8O_4)_n$
PGA	1,52	7	68,9	15-20	35-40	225-230	homopolímero	adição	condensação adição	$(C_2H_2O_2)_n$ $(C_4H_4O_4)_n$
Bio-PBS	1,24-1,26	-	24-36	170-380	-	84-15				-

ρ – densidade; σ_s – limite de resistência à tração; ϵ_b - alongamento na fratura; E – módulo de elasticidade; T_v – temperatura de transição vítreia; T_f – temperatura de fusão

Tabela 3-2 – Propriedades dos biopolímeros não biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ϵ_b (%)	T_v (°C)	T_f (°C)	Estrutura molecular	Composição química	Mecanismo de polimerização	Estrutura química do mero	
PTT	1,34	0,86-0,89	59,54-63,48	5,78-6,58	53,85	225	condensação	copolímero	condensação	$(C_{11}H_{10}O_4)_n$	
PEF	1,43	3-3,5 4,5-6,5	67-77	2-5	89 86-87	218 213-235		-		$(C_8H_6O_5)_n$	
PA11	1,02 1,03	1,38 1,32	40 41	>180 >200	35-45 30-42	224-288 189		homopolímero		$(C_{11}H_{21}ON)_n$	
PA10-10	0,99 1,04	1,4	45	>200	42-60	202				$((CH_2)_{10}N_2H_2 \cdot (CH_2)_8C_2O_2)_n$	

- *Biopolímeros de poliéster-bloco-amida (Bio-PEBA)*

Copolímero do PA11 com um poliéster de cadeia em bloco (ex.: PEG), obtido por policondensação. É um termoplástico de alto desempenho, de origem biológica parcial, com uma densidade muito baixa e um potencial substituto do TPU e do PEBA convencional (Arkema, 2019; Hoffendahl et al., 2013).

- *Biopolímeros de polietileno tereftalato (Bio-PET)*

O bio-PET é um polímero não biodegradável, de origem biológica parcial ou completa, obtido por policondensação. Um dos seus percursos, etilenoglicol, é produzido a partir de biomassa (milho, capim-arroz (*Panicum virgatum*), palha de trigo, etc), e o outro, ácido tereftálico puro, poderá ser derivado de petroquímicos ou de origem biológica (Shen et al., 2012; TABONE et al., 2010). O processamento do bio-PET é idêntico ao do PET convencional. O etilenoglicol é obtido da fermentação de polissacarídeos e o ácido tereftálico biológico é obtido da hidrólise enzimática de biomassa (lignocelulose proveniente de resíduos florestais ou palha de milho) e posteriormente polimerizado (Chen et al., 2016).

- *Biopolímeros de polipropileno (Bio-PP)*

O bio-PP é um polímero à base de biomassa ligno-celulósica proveniente de madeira (recurso renovável de baixo custo) e que pode ser parcialmente ou completamente biodegradável. A lignina possui vantagens adicionais de endurecimento da matriz PP e quanto maior for a porção de lignina, maior será o efeito de amortecimento do bio-PP (Chen et al., 2011).

- *Biopolímeros de polietileno (Bio-PE)*

O Bio-PE tem como estrutura mero o etanol, uma vez que o etileno e o etanol são quimicamente semelhante. Como tal, o Bio-PE é produzido por processos de fermentação a partir de matérias-primas renováveis como a cana-de-açúcar ou milho. Contudo as propriedades físico-químicas do bio-PE são idênticas às do PE convencional, ou seja, não é biodegradável, possui elevada resistência e rigidez e é reciclável (Morschbacker, 2009).

- *Biopolímeros de poliuretano (Bio-PU)*

O bio-PUR é um termofixo renovável à base de óleo de rícino, com um teor de base biológica de 10% a 100% sendo que o restante conteúdo corresponde ao poliol de óleo natural com diisocianatos (de origem fóssil) (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Wolf et al., 2005).

- *Outros biopolímeros*

Existem outros biopolímeros não biodegradáveis como o bio-epoxy (à base de bioglicerol epicloridrina), o bio-PVC (à base de bioetanol), o PDO (à base de bioglicerol), provenientes de óleos vegetais como óleo de girassol (Steinbüchel, 2005) e o bio-PBT, um copolímero de ácido tereftalático com butanodiol, sintetizado a partir de matéria-prima renovável, como glicose ou sacarose, via fermentação (Bastos, 2007).

3.1.3 Petroquímicos biodegradáveis

- *Policaprolactona ou poli(ω -hidroxialcanoato) (PCL)*

PCL é um poliéster alifático polihidroxialcanoato cuja unidade mero é o ω -hidroxiácido ($(CO_2(CH_2)_x)_n$). É um polímero sintético derivado do petróleo, no entanto, devido às ligações éster e às baixas temperaturas T_v e T_f (Tabela 3-3), torna-se biodegradável. A degradação é completa e rápida, pode dar-se aeróbia ou anaeróbicamente e ocorre em inúmeros ecossistemas (Tabela A-3). Além disso, o PCL é bio-compatível, ou seja, os subprodutos da degradação não são tóxicos. O PCL funciona como aditivo de resinas como o PU, a fim de melhorar as suas propriedades de processamento e uso final (Chemical Retrieval on the Web, 2019b; Tokiwa et al., 2009; Vasile and Zaikov, 2009).

- *Polietileno adipado (PEA)*

O PEA é um derivado de petróleo, mas 100% biodegradável, possui cadeia linear e é formado por policondensação. Tal como o PCL, também o PEA se degrada muito facilmente, sendo misturado com outros polímeros mais fibrosos e/ou resistentes a fim de lhes conferir maior resistência (Tokiwa et al., 2009).

- *Poli(éster-amida)s (PEAs)*

Existe ainda outra família de polímeros, também à base de ácido α -hidróxido, as PEAs. As suas ligações éster-amida conferem-lhes as propriedades de biodegradabilidade dos PESTs e as propriedades mecânicas e processuais dos PAs (Rodriguez-Galan et al., 2011). A presença do α -aminoácido contribui para aumentar a biodegradabilidade e a biocompatibilidade das PEAs.

Tabela 3-3 – Propriedades dos petroquímicos biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ϵ_b (%)	T_v (°C)	T_f (°C)	Estrutura molecular	Composição química	Mecanismo de polimerização	Estrutura química do mero	
PVA	1,3	2,21-2,83	41,63-58,43	225-445	84,85	264,85	linear	homopolímero	-	(C ₂ H ₄ O) _n	
PVAc	1,19	0,6	29,4-49	10-20	27,85-30,85	174,85	ramificado		adição	(C ₄ H ₆ O ₂) _n	
PBSu	1,26	0,27	24,8	175,2	-36,6	115,9	linear		condensação	(C ₈ H ₁₂ O ₄) _n	
PESu	1,32 1,36	-	-	200	-6,15 -10	104 108			condensação adição	(C ₆ H ₈ O ₄) _n	
PPSu	1,3	0,21-0,22	4,4-4,8	2-4	-32 -30,8	51 170,6			condensação	(C ₇ H ₁₀ O ₄) _n	
PBSuA	1,23	0,1-0,22	16,7-20	375-490	-45 (-49)-(-43)	92-94 39-89				((C ₁₀ H ₁₆ O ₄) _x (C ₈ H ₁₂ O ₄) _y) _n	
PBAT	1,25	0,04-0,06	16,4-21	380-650 30-40	-36	122	-			((C ₁₀ H ₁₆ O ₄) _x ·(C ₁₂ H ₁₂ O ₄) _y) _n	
PEA	1,22	0,31	13,2	362,1	-43,15	55	linear	condensação adição	(C ₈ H ₁₂ O ₄) _n		
PCL	1,12	0,4	15-55	700 600-900	-60 -72	58-63 57,85			(C ₆ H ₁₀ O ₂) _n		
PEAs	1,07	0,25 0,26	27 17	570 420	-29	112	ramificada cruzado	condensação	(C ₄ H ₃ O ₃ NR ₁ R ₂) _n ((R ₁ C ₁₀ H ₁₆ O ₄) _x ·(C ₆ H ₁₁ ONR ₂) _y) _n		

ρ – densidade; σ_s – limite de resistência à tração; ϵ_b - alongamento na fratura; E – módulo de elasticidade; T_v – temperatura de transição vítreo; T_f – temperatura de fusão

Tabela 3-4 – Propriedades dos petroquímicos não-biodegradáveis de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente (Tabela A-2).

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ϵ_b (%)	T_v (°C)	T_f (°C)	Estrutura molecular	Composição química	Mecanismo de polimerização	Estrutura química do mero
PE	0,85	0,7-1	-	-	(-100)-(-80)	92	linear	-	adição	(C ₂ H ₄) _n
PEAD	0,959	1,08	22,1-31	10-1200	-90	137		homopolímero		
PEBD	0,918	0,17-0,28	8,3-31,4	100-650	-110	115	ramificada	adição (radicalar)		
PEBTL	0,918	0,27-0,53	25-45	300-900	-110	160-280	linear	copolímero	-	
PP	0,905	1,14-1,55	31-41,4	100-600	(-18)-(-10)	175		ambos	adição	(C ₃ H ₆) _n
PVC	1,3-1,58	2,75	40,7-51,7	40-80	87	212	linear/ ramificada	-	adição (radicalar)	(C ₂ H ₃ Cl) _n
PET	1,35	2,76-4,14	48,3-72,4	30-300	69	265	linear	copolímero	condensação	(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n
TPU	1-1,2	1,24	5-20	-	-	180-230			adição condensação	(RC ₂ H ₂ O ₄ NR') _n
PS	1,05	2,28-3,28	35,9-51,7	1,2-2,5	100	240	linear/ ramificada	homopolímero	adição (radicalar/liónica)	(C ₈ H ₈) _n
PA	1-1,2	3,5	60-100	-	-	240-290	linear	-	adição condensação	((CH ₂) _a N ₂ H ₂ ·(CH ₂) _b C ₂ O ₂) _n

- *Poli(alquíleno-succinato) ou Poli(dicarboxilato de alquíleno)*

Os poli(alquíleno-succinato)s são poliésteres alifáticos sintetizados por reação de policondensação de dióis e ácidos dicarboxílicos (ácido succínico) e a sua estrutura mero genérica é $(C_2O_4(CH_2)_x(CH_2)_y)_n$ (Mohanty et al., 2000). Exemplos deste tipo de polímeros são o PBSu, PESu (polietíleno succinato), polipropileno succinato (PPSu) e o copolímero PBSuA. São termoplásticos parcialmente biológicos (ácido succínico obtido via fermentação), semi-cristalinos e biodegradáveis. Tanto o PBSu como o PESu possuem propriedades mecânicas semelhantes às do PEAD e do PP. O succinato com maior taxa de biodegradação é o PPSu, seguido do PESu e por fim o PBSu. Tal facto deve-se à menor cristalinidade do PPSu face aos restantes succinatos e poliésteres, pois quanto menor for o grau de cristalinidade, maior será o acesso das enzimas às cadeias poliméricas (Bikiaris et al., 2006; Chemical Retrieval on the Web, 2019a). Os MOs que degradam o PBSu são amplamente distribuídos no ambiente, mas sua relação com o total de MOs é menor em relação aos MOs que degradam o PCL. Já a degradabilidade do PESu é fortemente dependente de fatores ambientais e os MOs que o degradam têm uma distribuição limitada no ambiente comparativamente aos MOs que degradam o PHB e o PCL (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Kasuya et al., 1998; Tokiwa et al., 2009). O PBSuA é um copolímero do PBSu e do PBA, sintetizado via policondensação e é copolymerizado aleatoriamente pelos monómeros butanodiol e ácido succínico. As suas propriedades físicas e a estrutura cristalina dependem fortemente da composição. Devido à sua baixa cristalinidade, o PBSuA acaba por ter maior biodegradabilidade do que os outros polímeros à base de ácido succínico (Nikolic and Djonić, 2001).

- *Polibutileno tereftalato co-adipado (PBAT)*

O PBAT é um copoliéster semi-aromático, sintetizado via policondensação e é copolymerizado aleatoriamente pelos monómeros butanodiol, ácido adipico e dimetil tereftalato (Chivrac et al., 2006; Shahlari and Lee, 2012). O PBAT é 100% biodegradável e pode degradar-se em poucas semanas (Herrera et al., 2002). Trata-se de um termoplástico que pode ser facilmente moldado e termoformado, possui resistência à tração moderada e baixa rigidez (propriedades semelhantes às do PEAD e do PE). O PBAT também foi investigado como um agente endurecedor do PLA (Shahlari and Lee, 2012).

- *Acetato de Polivinilo (PVAc) e álcool polivinílico (PVA)*

O PVA e o PVAc são da família dos vinis cuja estrutura mero geral é $(C_2H_3R)_n$. O PVAc é um éster de polivinil, termoplástico amorf, altamente ramificado, sintetizado via radicais livres. O PVAc possui a vantagem de ser resistente à radiação UV e à oxidação, é rígido e possui elevada resistência. Contudo é sensível à água, bastante quebradiço no estado vítreo e muito pegajoso quando sujeito a temperaturas superiores a T_g (Tabela 3-3). A fim de vencer estas limitações, são adicionados agentes plastificantes ou outros aditivos ou misturado com outros polímeros. O PVA e o

EVA são copolímeros do PVAc, sendo que o PVA é o mais importante pois atualmente é dos polímeros solúveis em água produzidos em maior volume. O PVA é obtido da hidrólise de acetato de polivinil proveniente do homopolímero parente PVAc. É um termoplástico rijo e cristalino, com alta resistência à tração e química, é 100% biodegradável e impermeável a gases (Chemical Retrieval on the Web, 2019b; Harper and Petrie, 2003; Rudnik, 2008).

- *Biopolímeros de poliuretano (Bio-PU)*

Existem espumas de PU à base de óleo de rícino (%w < 60) e diluente estireno (petroquímico). Estas espumas são biodegradáveis, são facilmente processáveis e possuem um desempenho e custo comparáveis com o das espumas convencionais (Wang et al., 2008).

3.1.4 Petroquímicos não-biodegradáveis

Os polímeros petroquímicos não-biodegradáveis são o tipo de plásticos mais usuais no nosso quotidiano e cuja disposição final tem causado sérios problemas ambientais, principalmente em ambientes não controlados (Geyer et al., 2017; Lackner, 2017). Estes polímeros possuem, na sua generalidade, uma estrutura linear (Tabela 3-4), o que os torna densos e rijos, mas também os torna mais frágeis (Callister, 2002). A sua extrema resistência (física e química) faz com que sejam inertes à degradação química e microbiana (Gewert et al., 2015). São, na sua maioria, polímeros termoplásticos e semi-cristalinos, normalmente obtidos via polimerização por adição (Tabela 3-4). (Harper, 2004; Harper and Petrie, 2003) As famílias de plásticos mais recorrentes que se encaixam na classificação de petroquímicos não-biodegradáveis são:

- *Poliolefinas (POs)*

Os PEs e o PP são das poliolefinas mais importantes, não só por serem as mais conhecidas, mas também por serem as mais utilizadas em massa. As POs da classe das poli(α -olefinas) são uma família de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, cuja estrutura mero geral é C_nH_{2n} e com ligação dupla na posição α . O PE tem fórmula química C_2H_4 e é caracterizado pela baixa densidade, rigidez e T_f face a outros petroquímicos não-biodegradáveis (Tabela 3-4). As suas propriedades físico-químicas (peso molecular, ρ e linearidade) podem variar bastante conforme o polímero em questão, atribuído aos polímeros uma ampla gama de aplicações. O PEAD, o PEBD e o PEBDL são os PEs mais produzidos e disponíveis no mercado. O PP tem propriedades mecânicas intermedias às do PEAD e do PEBD (Tabela 3-4), no entanto possui maior rigidez devido à elevada cristalinidade do PP isotático. (Chemical Retrieval on the Web, 2019c; Harper, 2004; Harper and Petrie, 2003; Klein, 2011)

- *Vinis*

O PVC é o polímero mais comercializado dos vinis. É obtido por adição via radicais livres do cloreto de vinil e a fórmula química do mero é $(C_2H_3Cl)_n$. Geralmente possui estrutura linear mas pode ter algumas ramificações, tornando o amorfó. Possui elevada resistência química. É um polímero extremamente denso, tem rigidez elevada e embora as temperaturas T_v e T_f sejam elevadas, ele é termicamente instável. Possui aditivos para melhorar as suas propriedades físicas e mecânicas, como a melhoria da flexibilidade e a resistência à radiação UV. (Harper and Petrie, 2003)

- *Poliésteres (PESTs) (PET)*

O PET é dos poliésteres mais produzidos. É um polímero termoplástico de cadeia linear. Possui uma estrutura semi-cristalina e ϵ_b e T_f elevadas (Tabela 3-4) (Harper, 2004). O PET pode ser sintetizado a partir de tereftalato de dimetil e etileno glicol via condensação e a unidade de repetição é $(C_{10}H_8O_4)_n$.

- *Poliuretano (PU)*

Os poliuretano mais comuns no mercado são os termoplásticos. São polímeros lineares obtidos a partir da reação di-isocianatos com dióis por mecanismos de adição ou condensação. As propriedades dependem muito da estrutura do esqueleto do polímero, se são aromáticos ou alifáticos. A fim de melhorar as suas propriedades mecânicas e melhorar a sua resistência à degradação microbiana ou por radiação, são aditivados ou modificados (Chemical Retrieval on the Web, 2019d).

- *Estirenos*

O PS é dos estirenos mais produzidos. É um polímero termoplástico cuja unidade mero é $(C_8H_8)_n$ e pode ser obtido via polimerização por adição. A sua estrutura ramificada conferem-lhe uma baixa cristalinidade (amorfo), elevada resistência química, rigidez e fragilidade elevadas (Tabela 3-4), acabando por ser usado em peças cujas propriedades mecânicas não são críticas. Possui ainda excelentes propriedades elétricas, facilidade de processamento e T_v e T_f elevadas, tornando termicamente resistentes (Harper, 2004; Harper and Petrie, 2003).

- *Poliamidas (PAs)*

As PAs, conhecidas comercialmente por náilon (náilon_{a,b+2}), são polímeros alifáticos e geralmente amorfos, cuja estrutura mero é $((CH_2)_aN_2H_2(CH_2)_bC_2O_2)_n$. Possuem cadeia linear e elevada densidade, conferindo-lhes grande rigidez e resistência mecânica, o que as torna mais frágeis, e possuem a maior T_f de entre os polímeros apresentados acima (Tabela 3-4). São obtidos por condensação de aminoácidos ou pela reação entre ácidos dicarboxílicos com di-aminas alifáticas

ou di-isocianatos (Harper, 2004). As PAs podem ser alifáticas ou (semi-)aromáticas, amorfas ou (semi-)cristalinas, conforme o mecanismo de polimerização. As duas PAs mais importantes são o náilon 6 e o náilon 6-6 (Chemical Retrieval on the Web, 2019e).

3.1.5 Mistura/Ligas de biopolímeros biodegradáveis

As misturas de polímeros surgiram com o propósito de melhorar as propriedades dos produtos plásticos e de se tornarem economicamente mais competitivos do que quando dissociados. Muitas vezes os polímeros biodegradáveis são misturados com polímeros mais estáveis (ex.: resinas e fibras) para melhorar as suas propriedades de processamento e uso final. Ao mesmo tempo, o polímero biodegradável da mistura, confere à mistura maior taxa de biodegradação e diminui o tempo de degradação. É possível reduzir os custos do produto e torna-lo mais competitivo ao misturar recursos mais baratos, como o amido (Ahmed et al., 2018; Chemical Retrieval on the Web, 2019a). O material resultante da mistura de polímeros terá uma combinação das propriedades de ambos os polímeros. Este método é mais fácil, mais rápido e mais económico quando comparado à copolimerização (Tokiwa et al., 2009) e em certas aplicações são mais úteis que os polímeros petroquímicos biodegradáveis (Garg and Jana, 2007). Existem quatro grandes tipos de misturas de biopolímeros: misturas de amido (TPS), misturas de PLA, misturas de PESTs e misturas de polímeros naturais (Tokiwa et al., 2009).

- *Misturas de amido (starch blend)*

A mistura de amido é à base de recursos renováveis como o milho, a batata, o trigo, centeio ou arroz. É uma mistura biodegradável e pode ser completamente bio-baseada se misturados com biopolímeros (ex.: amido-PESTs biodegradáveis) ou pode ser parcialmente bio-baseada se se misturarem com polímeros petroquímicos (ex.: amido-POs, amido-PVA ou amido-PCL).

A mistura **amido-PESTs** é totalmente biodegradável devido à decomposição completa de cada componente e é económica pois o amido é renovável e facilmente acessível. Exemplos destas misturas são o amido-PCL, o amido-PLA, o amido-PEAs e o amido-PBAT (Jayasekara et al., 2005; Tokiwa et al., 2009). MOs como o *R. arrhizus* e o *R. delemar* podem hidrolisar o PEST da mistura (Tokiwa and Calabia, 2007). A velocidade de degradação na mistura é aumentada se se aumentar a concentração de amido, como acontece na mistura amido-PCL. Quanto maior for o conteúdo de PCL na mistura, maior será a taxa de degradação e maior o ϵ_b , o que implica melhor processabilidade (Tabela 3-3) (Ratto et al., 1999). E quanto maior for o conteúdo de amido na mistura, menor será o alongamento e o σ_s (Tabela 3-1 e Tabela 3-5) (Pranamuda, 1996; Tokiwa et al., 2009). O amido-PLA é uma mistura de biopolímeros biodegradáveis. O amido pode melhorar a biodegradabilidade e reduzir o custo da mistura, enquanto o PLA pode controlar as propriedades mecânicas da mistura (Tabela 4-4). A mistura TPS-PEAs supera as limitações do TPS puro pois o PEAs confere maior resistência mecânica e resistência à água e maior elasticidade no processamento (Rudnik, 2013).

As misturas amido-PHAs são aplicáveis ao PHB, PHBV e PHBHx. Ao misturar o PHB com o amido consegue-se um maior desempenho mecânico e uma maior resistência à tração (Lai et al., 2006).

A mistura de amido-PVA tem melhores propriedades de formação de filme e são mais competitivos em termos económicos que o PVA (Tang et al., 2008; Tudorachi et al., 2000). Supõe-se que a mistura amido-PVA seja totalmente biodegradável devido à assimilação por vários MOs, como *Alcaligenes feacalis*, via hidrólise enzimática (Jayasekara et al., 2003; Thakore et al., 2001; Tokiwa et al., 2009).

- *Misturas de PLA (PLA blend)*

As misturas PLA-PHAs, são uma mistura de biopolímeros biodegradáveis. A PLA-PHB possui melhores propriedades físico-químicas que o PHB puro. Ao adicionar PLA à mistura, a taxa de degradação enzimática aumenta, enquanto que o grau de cristalinidade diminui (Koyama and Doi, 1997).

A mistura fibras naturais-PLA é composta por biopolímeros biodegradáveis. As fibras naturais como a celulose conferem durabilidade e resistência ao polímero e são mais baratas e acessíveis do que o PLA puro (Tabela 4-1 e Tabela 4-4) (Rudnik, 2013).

Misturas de PLA-PBSuA (80/20) e PBAT mostram que ao adicionar PBAT na liga até 20-30% da percentagem em peso do PBAT na mistura ($\%w_{PBAT}$) faz com que T_f do PLA e do PBSuA aumentem devido à miscibilidade do PBAT com o PLA-PBSuA, mas para $\%w_{PBAT} > 30\%$ os valores já diminuem porque o PBAT é imiscível. O mesmo acontece para o σ_s e o alongamento que são máximos quando $\%w_{PBAT} = 10\text{-}20\%$. Já a elasticidade diminui assim que se adiciona PBAT à mistura. A mistura PLA-PBSuA-PBAT (80/20/20) tem melhores propriedades mecânicas que a mistura PLA-PBSuA e que o PLA (Pivsa-Art et al., 2011).

Existem outras misturas de PLA com plásticos convencionais, como o PLA-PC e o PLA-PET, mas que não irá ser abordado neste trabalho.

- *Mistura de PESTs biodegradáveis (PESTs blend)*

Além das características já referidas nas misturas de amido-PEST (PHA, PCL ou PBS), existe um factor muito importante e que determina as propriedades finais do polímero, a miscibilidade. As misturas miscíveis possuem a vantagem de terem morfologia monofásica e reproduzibilidade das propriedades mecânicas. Para aumentar a resistência e baixar o grau de cristalinidade do PHB e para minimizar o impacto ambiental e os custos dos petroquímicos biodegradáveis, misturaram-se estes dois tipos de polímeros biodegradáveis (Tokiwa et al., 2009). As misturas PCL-PHB, PVAc-PHB e PBA-PHB são exemplos de misturas de poliésteres biodegradáveis miscíveis. Estas misturas são biodegradáveis via enzimática pelas depolimerases da *Alcaligenes feacalis* e quanto maior for o teor de PBA, PVAc e PCL na mistura, menor será a perda de peso das misturas (Kumagai and Doi, 1992). Misturas de polímeros que contenham PHB, geralmente possuem melhores propriedades e melhor biodegradabilidade quando comparadas com PHB puro (Koyama and Doi, 1997).

- *Mistura de polímeros naturais*

Na mistura chs-polioís/ácidos gordos, os polioís ou os ácidos gordos conferem menor o σ_s e maior alongamento à mistura. Outra mistura com chs é chs-celulose (xantato de celulose). Nesta mistura a celulose, por ser hidrofílica, não se dissolver facilmente em água e ser fibrosa, confere propriedades de filtragem ao polímero. Já a chs diminui a resistência e a densidade das fibras da celulose. Quanto maior for o conteúdo em quitina, menor será a densidade da mistura e maior será a taxa bacteriostática. O mesmo conceito também se aplica a outras misturas de fibras naturais-chs (Pang et al., 2003; Pillai et al., 2009; Rudnik, 2013).

A mistura proteínas de soja-PESTs surge com o intuito de melhorar a resistência à tração e à água, que era uma das maiores limitações dos polímeros à base de proteínas de soja. Além dessas limitações, os polímeros de soja não eram competitivos devido aos custos elevados. Esta mistura possui as vantagens de ambos os polímeros serem biológicos biodegradáveis e com menores custos de produção pois evita o uso de aditivos e agentes redutores (Rudnik, 2013).

Existem ainda misturas de lignina com polímeros petroquímicos biodegradáveis (PVAc e PESTs). Além de ser um polímero de origem natural, a lignina, por ser um termofixo, confere maior resistência à degradação e maior rigidez à mistura (Chen et al., 2011).

Tabela 3-5 – Propriedades das misturas de acordo com a origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente.

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ϵ_b (%)	T _f (°C)
Amido	1,1-1,4 ⁽¹⁾	0,1-3,6 ⁽¹⁾	10-56 ⁽¹⁾	-	-
Amido-PEST	1,3 ⁽²⁾	0,12 ⁽³⁾	25 ⁽²⁾	600 ⁽²⁾	110 ⁽²⁾
Amido-PCL	1,23 ⁽²⁾	0,18 ⁽³⁾	31 ⁽²⁾	900 ⁽³⁾	64 ⁽²⁾
Amido-CA	1,35 ⁽²⁾	2,1-2,5 ⁽³⁾	26 ⁽²⁾	2-6 ⁽³⁾	-
PLA	0,96-1,4 ⁽¹⁾	0,1-4,7 ⁽¹⁾	16-58 ⁽¹⁾	-	-
PLA-PCL (80/20)	-	0,69 ⁽⁴⁾	31,8 ⁽⁴⁾	230,4 ⁽⁴⁾	-
PLA-PBS (80/20)	-	1,16 ⁽⁴⁾	44 ⁽⁴⁾	4,7 ⁽⁴⁾	-
PLA-PHB (80/20)	-	1,97 ⁽⁴⁾	50,5 ⁽⁴⁾	4,1 ⁽⁴⁾	-
PHB-PCL (80/20)	-	0,51 ⁽⁴⁾	18,8 ⁽⁴⁾	5,3 ⁽⁴⁾	-
PHB-PBS (80/20)	-	0,92 ⁽⁴⁾	33,8 ⁽⁴⁾	9,7 ⁽⁴⁾	-
PCL-TPS (70/30)	-	0,18 ⁽⁴⁾	9,4 ⁽⁴⁾	294 ⁽⁴⁾	-
PBS-TPS (60/40)	-	0,3 ⁽⁴⁾	15,3 ⁽⁴⁾	25-40 ⁽⁴⁾	-

Fontes: (1) (Prambauer et al., 2019); (2) (Wolf et al., 2005); (3) (Rudnik, 2013); (4) (Narancic et al., 2018)

ρ – densidade; σ_s – limite de resistência à tração; ϵ_b - alongamento na fratura; E – módulo de elasticidade; T_v – temperatura de transição vítreia; T_f – temperatura de fusão

3.2 Capacidade de Biodegradação

3.2.1 Mecanismos de degradação

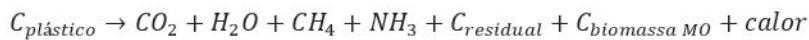
Existem diferentes mecanismos de degradação, podendo ser químicos, físicos, fisico-químicos ou bioquímicos, ocorrendo de acordo com os fatores de degradação existentes (Alshehrei, 2017; Vasile, 1993). Nos mecanismos químicos, físicos e fisico-químicos, os fatores abióticos são os responsáveis pela depolimerização dos plásticos (Eubeler et al., 2009). Polímeros

de cadeias muito longas ou insolúveis em água não são imediatamente assimilados pelos MOs, sendo necessário ocorrer primeiro fragmentação da cadeia polimérica pelos fatores abióticos (Figura 3.2) (Tokiwa et al., 2009). Na biodegradação, microrganismos como bactérias, fungos e algas estão envolvidos, sendo que diferentes tipos de MOs degradam diferentes grupos de plásticos (Tabela 3-6). O mecanismo biodegradativo consiste nas seguintes etapas: (Ahmed et al., 2018; Bátori et al., 2018; Eubeler et al., 2009)

1. aderência dos MOs à superfície do polímero plástico, formando uma colónia (Figura 3.2);
2. quebra das cadeias poliméricas (depolymerização) por enzimas extracelulares (depolymerases) excretadas pelos MOs. Esta etapa subdivide-se em duas:
 1. as enzimas excretadas ligam-se ao substrato (polímero);
 2. divisão hidrolítica da cadeia principal se for um polímero de cadeia heterogénea (ou com ligações éster) e peroxidação se se tratarem de polímeros de cadeia homogénea da qual resultam produtos de degradação, como oligómeros, dímeros e monómeros, normalmente solúveis em água. Polímeros de estruturas hidrolisáveis podem ser atacados por ácidos ou bases, quebrando-as. Já os polímeros de cadeia homogénea são mais resistentes à biodegradação. Todos os polímeros estão sujeitos a algum tipo de biodegradação (Harper and Petrie, 2003).
3. assimilação dos produtos de degradação pelos MOs (bioassimilação) para dentro das células, onde a maioria dos processos bioquímicos ocorrem;
4. degradação metabólica dos produtos assimilados, por enzimas intracelulares. O polímero plástico é usado como fonte de carbono ($C_{plástico}$) e energia, sendo convertido em biomassa microbiana durante as fases de crescimento e reprodução, e o restante é mineralizado e/ou eliminado pelos MOs na forma de composto vegetal ($C_{residual}$), CO_2 e H_2O (Chinaglia et al., 2018). A degradação metabólica pode ser de três tipos, de acordo com as características ambientais em que os polímeros plásticos se encontram: (Alshehrei, 2017)
 - **Condições aeróbias:** geralmente ocorre em ambientes naturais, ricos em oxigénio (>6% (Kale et al., 2007b)) que funciona como aceitador de eletrões.



- **Condições anaeróbias:** geralmente ocorre em ambientes controlados, sem oxigénio, em condições mesofílicas (37°C) ou termofílicas (55°C) se for em centrais de biogás (Mohee et al., 2008). O aceitador de eletrões será o nitrato, sulfato, ferro ou CO_2 .



Nestas condições a energia armazenada na matéria orgânica é liberada principalmente na forma de metano, e devido à falta de oxigénio, as quantidades de calor e biomassa microbiana serão menores do que as produzidas na degradação aeróbica (Figura 3.2).

- **Condições parcialmente aeróbias:** pode ocorrer em ambientes controlados (ex.: compostagem industrial) ou em ambientes naturais (ex.: solo). Quanto mais próximos os MOs estiverem da superfície do solo ou da pilha de compostagem, maior será a quantidade de oxigénio disponível para que a matéria se degrade aerobiamente. Na

compostagem industrial a temperatura é de 60-70°C, humidade de aproximadamente 60% e pH ~ 8,5 (Mohee et al., 2008).

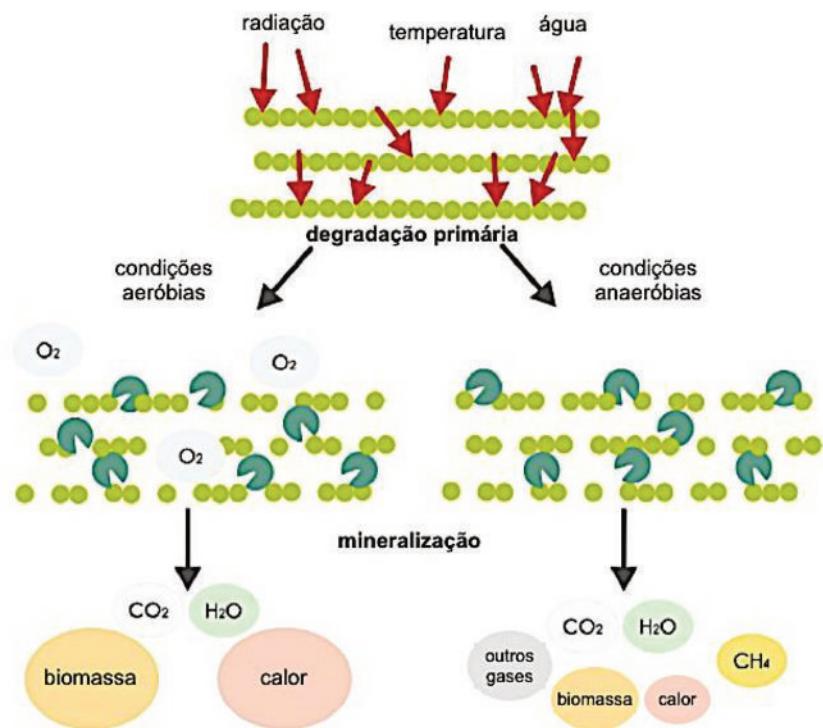


Figura 3.2 – Esquema do mecanismo de biodegradação de polímeros pelos fatores bióticos e abióticos. Símbolos verde-escuros representam os microrganismos envolvidos nos processos. Figura adaptada de (Bátori et al., 2018).

Cada equação de reação bioquímica pode, na realidade, ser transformada em duas. A primeira corresponderia à biodegradação (transformação de $C_{plástico}$ em biomassa microbiana) e a segunda equação corresponderia à mineralização (transformação de $C_{plástico}$ em $C_{residual}$, CO_2 e H_2O). Por uma questão de simplicidade, utilizaremos os termos biodegradação e mineralização como sinónimos.

A fotólise, a foto-biodegradação, a foto-biodegradação controlada por antioxidantes e a biodegradação térmica são controláveis através da alteração da estrutura química do polímero ou através da incorporação de aditivos. Esta modificação química altera as propriedades mecânicas do produto, facilitando os processos de depolimerização e bioassimilação. Produtos com estas propriedades são muito importantes em tecnologia agrícola, armazenamento de água e de fertilizantes, silvicultura e embalagens (Eubeler et al., 2009).

Tabela 3-6 – Microrganismos que biodegradam os diferentes tipos de polímeros plásticos. Adaptado de (Ahmed et al., 2018).

Classificação	Polímero	Microrganismos	Fonte
petroquímicos não biodegradáveis ¹	PVC	<i>Pseudomonas fluorescens</i> B-22, <i>P. Putida</i> , <i>Ochrobactrum TD</i>	((Orr) et al., 2004; Danko et al., 2004)
	PA	<i>Flavobacterium sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i>	(Tokiwa et al., 2009)
	PEST	<i>Streptomyces sp.</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	(Shah et al., 2008)
	PET	<i>Ideonella sakaiensis</i> , <i>Brevibacillus borstelensis</i>	(Calabia and Tokiwa, 2006; Yoshida et al., 2016)
	PE	<i>Brevibacillus borstelensis</i> , <i>Rhodococcus rubber</i> , <i>Amycolatopsis sp.</i>	(Hadad et al., 2005; Muhamad et al., 2015; Sivan et al., 2006)
	PU	<i>Pestalotiopsis microspore</i> , <i>Curvularia senegalensis</i> , <i>Fusarium solani</i>	(Howard, 2002; Russell et al., 2011)
petroquímicos biodegradáveis	PVA	<i>Pseudomonas O-3</i>	(Masayuki Shimao, 2001)
	PBSu	<i>Firmicutes</i> , <i>R. Arrizus</i>	(Tokiwa et al., 2009)
	PESu	<i>Pseudomonas sp.</i>	(Tribedi and Sil, 2013)
	PEA	<i>R. arrizus</i>	(Tokiwa et al., 2009)
	PCL	<i>Clostridium botulinum</i> , <i>C. acetobutylicum</i> , <i>Fusarium solani</i> , <i>Rhizopus delemar</i> , <i>R. arrizus</i> , <i>A. Flavus</i> , <i>A. Niger</i> , <i>Streptomyces</i>	(Abou-Zeid et al., 2001; Muhamad et al., 2015; Tokiwa et al., 2009)
biológicos e biodegradáveis	PHA	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	(Lieger et al., 2005; Muhamad et al., 2015)
	PLA	<i>Bacillus brevis</i> , <i>Amycolatopsis sp.</i> , <i>Penicillium roquefort</i>	(Muhamad et al., 2015)(Kasirajan and Ngouajio, 2012; Muhamad et al., 2015)
misturas com amido	amido/ PEST	<i>Streptomyces</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	(Shah et al., 2008)
	amido/ PE	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium funiculosm</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	
	amido/ PVA	<i>Alcaligenes faecalis</i>	(Calabia and Tokiwa, 2006)

3.2.2 Fatores de biodegradação e desempenho na biodegradabilidade

É possível monitorizar a biodegradação seguindo o consumo dos reagentes ou dos produtos gerados. Do ponto de vista técnico, a melhor maneira de o fazer é medir o reagente (O_2), se a reação for aeróbia, ou o produto final (CO_2). Optando pelo segundo método, é possível quantificar a taxa de biodegradação (Eq. 1). Esta taxa é dada pela razão entre o CO_2 libertado e o CO_2 teórico, isto é, a quantidade de CO_2 esperada em caso de oxidação total do carbono presente numa amostra de plástico ($C_{plástico}$): (Chinaglia et al., 2018)

$$\text{biodegradação (\%)} = \frac{C_{CO_2\ gerado}}{C_{plástico}} \times 100$$

Eq. 1

Outra forma de medir o desempenho na biodegradabilidade é calcular a eficiência de degradação (Eq. 2):

¹ Todos os polímeros estão sujeitos a algum tipo de biodegradação (Gewert et al., 2015; Harper and Petrie, 2003), mas apenas os polímeros que se degradam sob as condições estabelecidas pela norma ISO 17088 (ou outras semelhantes) é que são considerados biodegradáveis.

$$\text{eficiência degradação (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Eq. 2

onde C_0 é a concentração de corante no polímero plástico antes da degradação e C_t é a concentração de corante no polímero plástico após a degradação (Singh and Nakate, 2013).

Tanto a taxa de biodegradação como a eficiência de degradação são afetadas, não só pelas características ambientais do meio em que o polímero plástico se encontra, como principalmente pelas características do polímero (Tabela 3-7 e Tabela A-3) (Chinaglia et al., 2018; Tokiwa et al., 2009). As características ambientais compreendem: fatores abióticos, tais como a temperatura, pH, umidade, intensidade da luz solar; fatores bióticos, tais como a densidade e diversidade de populações microbianas. As características do polímero compreendem: as propriedades químicas e físicas, as propriedades mecânicas e as propriedades térmicas; o processamento do polímero, ou seja, se ocorre formação de hidroperóxidos ou cetonas durante o processo de polimerização; e incorporação de aditivos usados com o objetivo de melhorar o desempenho do produto final (ex.: estabilizadores, pró-oxidantes e nano-argilas). Existem, ainda, outros fatores como os produtos de degradação, que não podem ser integrados no metabolismo normal ou são tóxicos para MOs (ex.: microplásticos não biodegradáveis). (Ahmed et al., 2018; Lambert and Wagner, 2017a; Wolf et al., 2005).

A degradabilidade dos polímeros plásticos é um complexo processo influenciado pela natureza dos plásticos e pelas condições a que estão expostos (Mohee et al., 2008) e como tal os tempos de degradação podem variar entre alguns dias a vários anos. Uma vez descartados, o tempo de degradação dos plásticos biodegradáveis deve ser o mais curto possível para evitar a acumulação de plásticos no ambiente (Web, 2019).

Meios mais húmidos, arejados (aeróbios), a temperaturas e pH favoráveis à ação enzimática e à atividade microbiana (ex.: solo ou em ambientes controlados) têm mostrado maior eficiência de biodegradação dos plásticos do que meios mais frios, expostos à radiação, pouco arejados ou com pH muito baixo/elevado (Tabela 3-7 e Tabela A-3).

A degradação em ambientes controlados como na compostagem industrial (ambiente aeróbio), na digestão anaeróbia ou em aterro (ambiente anaeróbio) torna-se muito mais rápida para a maioria dos polímero plástico (Tabela 3-7 e Tabela A-3). Para os biopolímeros essa degradação é completa e pode demorar apenas alguns meses (1-3 meses se compostagem industrial e 2-5 se digestão anaeróbia), mas para polímeros petroquímicos já pode demorar entre vários meses a alguns anos. Em ambientes não controlados como nos oceanos, nos rios e no solo, a degradação dos plásticos já é mais demorada por não reunir as condições óptimas para a degradação dos plásticos. Ao contrário da maioria dos plásticos, os polímeros à base de amido degradam-se facilmente quando expostos a ambientes naturais, principalmente em meios aquáticos, devido à sua solubilidade em água. À exceção das misturas à base de amido e das misturas de PCL, os polímeros degradam-se

mais facilmente no solo, onde há mais MOs e a temperatura é mais favorável, do que em meio aquático, pela seguinte ordem em termos de tempo de degradação (Tabela 3-7 e Tabela A-3): biopolímeros biodegradáveis < misturas < petroquímicos biodegradáveis < petroquímicos não biodegradáveis (centenas de anos) (Narancic et al., 2018).

O PLA e as misturas de PLA são dos poucos biopolímeros biodegradáveis que não se degradam facilmente em ambientes naturais, podendo demorar décadas (solo) para que tal aconteça. Esta resistência físico-química pode ser uma vantagem face aos restantes biopolímeros, principalmente no que diz respeito ao seu uso como embalagem de alimentos. Além de que o PLA possui a vantagem, tal como o PGA e o PCL, terem sido inicialmente concebidos para fins medicinais para se degradarem no corpo humano ao fim de algumas semanas-meses, sem deixarem resíduos tóxicos (Middleton and Tipton, 2000). O que se torna menos crítico caso estes plásticos sejam ingeridos accidentalmente por organismos vivos.

Alguns microrganismos degradam certos tipos de plásticos derivados de petróleo (Tabela A-3), contudo a maioria destes polímeros é recalcitrante à atividade microbiana (Cho et al., 2011). Ao serem descartados em ambientes naturais, os polímeros petroquímicos, além de levarem mais tempo a degradarem-se, também apresentam uma eficiência de degradação muito baixa (Tabela 3-7 e Tabela A-3). Estes dois factores levantam questões sérias como a acumulação de resíduos nos diversos ecossistemas e quanto à liberação de compostos potencialmente tóxicos e de MPs nos ecossistemas e que afetam as cadeias tróficas (Bergmann et al., 2015; Lambert et al., 2014; Moore, 2008; Oever et al., 2017). Pelas suas propriedades favoráveis, os bioplásticos têm sido desenvolvidos a fim de fazer face a estes problemas ambientais (Raziyafathima et al., 2016).

Tabela 3-7 – Tempo de degradação completa e condições ambientais da degradação dos vários polímeros plásticos.

Polímero	Condições ambientais^b	Tempo de degradação completa	Polímero	Condições ambientais	Tempo de degradação completa
TPS	Marinho (zona pelágica) Água doce (aeróbio) Digestão anaeróbia (aquática) Solo Digestão Anaeróbia	1 mês 1-2 meses 2 meses 5-6 meses 4-5 meses	PLA-PHB	Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	44 anos 2-3 meses 2-3 meses
PCL-TPS	Marinho (zona pelágica) Água doce (aeróbio) Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	7 meses 1,3 anos 6 meses 1-2 meses 2-3 meses	PLA-PBS	Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	63 anos 2-3 meses 4 meses
PHB	Marinho (zona pelágica) Água doce (aeróbio) Digestão anaeróbia (aquática) Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	2-3 meses 2 meses 2 meses 4-5 meses 1-2 meses 4-5 meses	PLA	Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	36 anos 2-3 meses 2-3 meses
PHB-PCL	Marinho (zona pelágica) Água doce (aeróbio) Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	7 meses 1 ano 5 meses 1-2 meses 2-3 meses	PCL	Marinho (zona pelágica) Água doce (aérobio) Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	10 meses 1 ano 5-6 meses 1-2 meses 4-5 meses
PHB-PBS	Marinho (zona pelágica) Água doce (aeróbio) Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	8 meses 10 meses 1 ano 3 meses 4 meses	PBS	Compostagem Industrial	7 meses
PLA-PCL	Solo Compostagem Industrial Digestão Anaeróbia	33 anos 2-3 meses 4 meses			

^b condições ambientais cumprem com as seguintes normas: Marinho (zona pelágica) - ASTM D6691, 30 °C; Água doce (aeróbio) - ISO 14851, 21 °C; Digestão anaeróbia (aquática) - ISO 11734, 35 °C; Solo - ISO 17556; Compostagem Industrial - ISO 14855, 58 °C; Digestão Anaeróbia - ISO 15985, 52 °C. Mais informações disponíveis em anexo na Tabela A-3!

3.3 Ciclo de Vida e Análise do Ciclo de Vida

3.4.1 Considerações Gerais

Este subcapítulo irá fazer referência às principais categorias de impacto associadas ao ciclo de vida dos biopolímeros plásticos vs. plásticos convencionais e analisará os fluxos de matéria e energia das etapas mais relevantes (Figura 3.3). A análise do ciclo de vida (ACV) destes produtos será do tipo *cradle to factory gate* (da extração de matéria-prima à manufatura e processamento), *cradle to grave* (da extração de matéria-prima à disposição final do produto) e *cradle to cradle* (ciclo de produção fechado). Irão ser avaliadas as interações gerais entre o produto (plástico) e o meio ambiente, desde a extração da matéria-prima até às etapas de processamento, fabrico, distribuição, uso e disposição final.

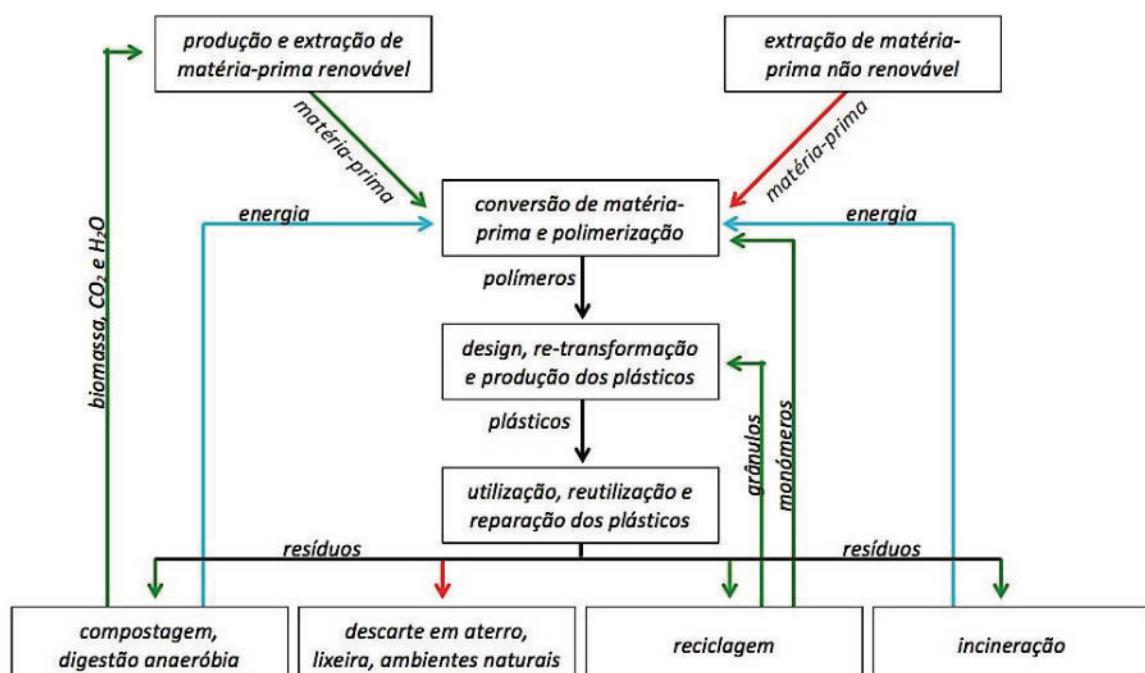


Figura 3.3 – Fluxos de matéria e energia no ciclo de vida dos plásticos (Florindo et al., 2015). Legenda: setas verdes ou azuis – cadeia circular; setas vermelhas – cadeia linear; setas – fluxos de matéria e energia; retângulos – etapas do ciclo de vida.

3.4.2 Aspectos do Ciclo de Vida

O ciclo de vida dos plásticos consiste nas 5 etapas seguintes (Figura 3.3), sendo que as duas primeiras e a última são as mais relevantes, em termos comparativos entre biopolímeros e petroquímicos, na análise do ciclo de vida destes produtos: (Chen et al., 2016; Franklin Associates, 2011; Ghinea et al., 2016; Nova Institut, 2019; Papong et al., 2014; Vasile and Zaikov, 2009)

- *Produção e extração de matéria-prima*

Para a maioria dos biopolímeros esta etapa consiste na produção e extração de plantas ricas em polissacarídeos, como a cana de açúcar, beterraba, milho e trigo, pelos agricultores. Existem outras fontes de matéria-prima rica em polissacarídeos como as linho-celulósicas provenientes de resíduos agrícolas, resíduos florestais ou de culturas de plantas não adequadas ao consumo humano ou animal.

Para os polímeros petroquímicos, apenas ocorre extração de líquidos do gás natural (NGL), de petróleo bruto ou carvão pela indústria petroquímica.

Nos polímeros à base de CO₂ é necessário filtrar e separar o CO₂ atmosférico (emitido por outras indústrias) e nos polímeros à base de resíduos orgânicos é necessário triar de acordo com o tipo de resíduos ou fonte de carbono.

- *Processamento da matéria-prima, polimerização e fabrico de plásticos*

Esta etapa inicia-se com o processamento da matéria-prima (biomassa) para obtenção dos polissacarídeos (amido, celulose, etc). Posteriormente os polissacarídeos são oxidados e purificados (sacarificação/hidrólise) em biorrefinarias, para obtenção dos bio-monómeros. Por vezes é necessário recorrer a processos fermentativos e/ou enzimáticos para os obter. Posteriormente os bio-monómeros são polimerizados na forma de grânulos ou pellets que por fim são manufaturados para obterem a forma de plásticos funcionais e aptos a serem utilizados (Figura 3.4). Esta manufatura inclui conformação, aditivação, mistura com materiais reciclados, ... pelos *compounders* e *converters*.

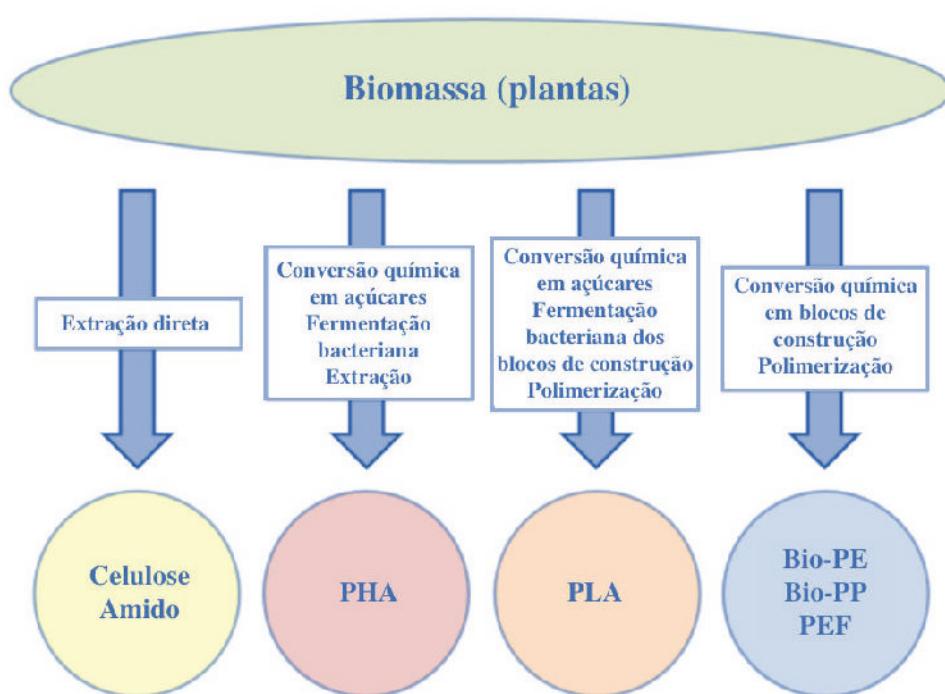


Figura 3.4 – Processo de produção de biopolímeros (polímeros à base de celulose ou de amido; polihidroxialcanoatos; ácido poliláctico e alguns biopolímeros não biodegradáveis) (Geueke, 2014).

Para a síntese dos monómero de polímeros à base de CO₂ (e/ou CO) é necessário recorrer a processos fermentativos, reações catalíticas ou transformação eletroquímica, convertendo o CO₂ (juntamente com água) nos mais diversos tipos de polímeros plásticos. Enquanto que os bio-monómeros são obtidos por (eletro-)fermentação, os monómeros dos polímeros petroquímicos são obtidos por processos eletroquímicos, gaseificação ou através da produção metanol (Ghinea et al., 2016).

Para os biopolímeros PLA e PHAs à base de resíduos orgânicos é necessário recorrer a processos fermentativos para sintetizar os bio-monómeros.

Para os polímeros petroquímicos, esta etapa consiste primeiramente no processamento da matéria-prima (petróleo bruto, carvão ou gás natural) para que esta possa ser utilizável. Nos polímeros à base de petróleo, o petróleo bruto é refinado por destilação fracionada até se obter a nafta. Numa fase seguinte a indústria petroquímica recorre a processos de purificação e oxidação, transformando a nafta em monómeros. Nos polímeros à base de carvão, ocorre primeiramente o esmagamento/pulverização e purificação do carvão, e só depois é que se segue a oxidação para obtenção dos monómeros. No caso do gás natural líquido (*wet natural gas*), este é processado para produzir líquidos que posteriormente resultam em unidades monoméricas. Para estes 3 tipos de monómeros à base de petroquímicos, as fases seguintes consistem na polimerização, pela indústria de resinas plásticas brutas, processamento dos *pellets* ou grânulos plásticos e por fim a indústria de produtos plásticos faz a conformação dos *pellets* ou grânulos no produto final.

- *Embalamento, Transporte e Distribuição do produto*

(sem informação relevante ou distinta nesta etapa)

- *Consumo, Uso, Reparação e Reutilização do produto pelos consumidores ou por empresas*

(sem informação relevante ou distinta nesta etapa)

- *Gestão de resíduos*

No fim-de-vida útil, os plásticos podem ser descartados de inúmeras maneiras, dependendo da sua capacidade de biodegradação. Enquanto que os plásticos biodegradáveis são materiais projetados para se degradarem sob condições ambientais ou em instalações de tratamento de resíduos biológicos municipais ou industriais, os plásticos convencionais não recicláveis apenas têm como opção mais sustentável, a incineração (Geyer et al., 2017; Gouda et al., 2012). Existem quatro destinos possíveis para os resíduos plásticos:

- Reciclagem

Esta é a 3^a melhor opção na hierarquia de gestão dos resíduos, logo a seguir à prevenção, redução e reutilização de resíduos. A reciclagem de resíduos pode ser mecânica, química ou orgânica.

Na reciclagem mecânica os resíduos são recuperados e transformados em matérias-primas secundárias ou terciárias, sem alterar a sua estrutura química. Aqui os resíduos são triados (mecanicamente e/ou manualmente) de acordo com o tipo de material, com a forma e o tamanho, sendo a identificação dos materiais (ex.: PE, PET, PP e PS) um factor essencial para alcançar uma pureza maximizada dos reciclados. Também já é possível este tipo de reciclagem dos biopolímeros (Niaounakis, 2019), embora requira instalações apropriadas, pois alguns biopolímeros exigem tratamentos/etapas adicionais (policondensação e/ou cristalização) (European Bioplastics, 2015a). Neste fim-de-vida os resíduos rejeitados são valorizados ao poderem ser utilizados como matéria prima para a mesma ou até mesmo novas aplicações, sem grandes gastos energéticos ou desperdícios de recursos (Figura 3.3). Em 2016 este era o fim-de-vida de 16% dos resíduos plásticos globais (40% na União Europeia (UE) e 43% em Portugal – (European Commission, 2019a)), sendo que 12% é reaproveitado para síntese de novos polímeros. Espera-se que em 2030 estes números aumentem para 50% e 22%, respectivamente. Espera-se também que a extração de petroquímicos para síntese de plásticos seja cada vez menor e o reaproveitamento dos resíduos como fonte de matéria-prima seja cada vez maior (Hundertmark et al., 2018).

Na reciclagem química (reciclagem de matéria-prima) os resíduos plásticos são quimicamente ou termicamente reduzidos à sua forma original de monómeros ou blocos de construção, podendo ser re-polimerizados para formar novos plásticos (BASF, 2019; BASF and Plastics Industry Association, 2019).

A reciclagem orgânica inclui a digestão anaeróbia e a compostagem industrial. A digestão anaeróbia é um processo de tratamento de resíduos orgânicos e apenas se aplica a plásticos biodegradáveis, independentemente de serem biológicos ou petroquímicos, ou a plásticos compostáveis (ex.: PLA, misturas de amido ou PBAT). Na digestão anaeróbica, o processo de biodegradação é chamado biometanização. Aqui a matéria orgânica é degradada pela ação microbiana, produzindo biogás e composto orgânico (terriço), em apenas alguns meses. Ambos os subprodutos são bastante úteis para produção de energia e como fertilizante, respectivamente. A taxa de atividade é maior a temperaturas mais altas, temperatura termofílica (50-55 °C). Praticamente todos os sistemas comerciais de digestão anaeróbica consistem em dois passos: primeiro fermentação anaeróbica e segundo compostagem e estabilização aeróbica (European Bioplastics, 2015b).

A compostagem industrial é um processo aeróbio controlado que consiste na compostagem ativa e numa segunda fase ocorre a cura/amadurecimento do composto. Nesta última fase, a taxa de decomposição é mais lenta e constante devido às temperaturas mais baixas. Daqui resultam substâncias húmidas que podem ser usadas como substrato para plantas. Neste processo, os MOs crescem nos resíduos orgânicos, usando-os como fonte de carbono e energia e decompondo-os em CO₂ e água. Na pilha de compostagem existem inúmeros MOs, estando distribuídos de acordo com a temperatura (mesófilos por fora e termófilos no interior da pilha). A compostabilidade não depende da origem do material, mas da capacidade do polímero para se biodegradar (ex.: filmes de celulose, misturas de amido, ácido poliláctico e PBAT) (European Bioplastics, 2015c). Os padrões de compostagem estabelecem limites específicos em termos de tempo, tamanho e conteúdo plástico (Casale, 2011).

- Incineração

Se não for possível a reciclagem dos resíduos plásticos, a incineração com recuperação de energia é uma opção viável. Este é um processo de degradação térmica em que os subprodutos da incineração de resíduos são cinzas, gases e calor. Enquanto que o calor e os gases podem ser aproveitados para geração de energia elétrica, já as cinzas são depositadas em aterro ou são usadas como combustível em certos processos industriais. As infraestruturas não precisam de ser adaptadas aos bioplásticos pois a ciência por detrás é independentemente das propriedades físico-químicas dos plásticos. O conteúdo energético dos bioplásticos pode ser semelhante ou igual ao dos plásticos convencionais e as emissões de CO₂ geradas pela queima de biopolímeros são consideradas neutras uma vez que o carbono não provém de fontes fósseis (European Bioplastics, 2015d). Em 2016 este era o fim-de-vida de 25% dos resíduos plásticos, mas espera-se que aumente para 31% em 2030, a fim de evitar o descarte de resíduos em aterro sanitário (Hundertmark et al., 2018). Existem outros processos de degradação térmica, como a pirólise, embora não sejam tão frequentes (Geyer et al., 2017).

- Aterro Sanitário

Opção de final de vida útil menos desejável segundo a hierarquia dos resíduos, pois consiste no descarte de resíduos por entero, podendo demorar vários anos até que os plásticos se degradem completamente. Da digestão (anaeróbia) dos resíduos resulta biogás, lixiviados e composto orgânico que se não forem devidamente tratados poderão contaminar o meio envolvente. Aqui o biogás poderá ser recuperado para produção de energia elétrica e/ou térmica, os lixiviados geralmente são tratados em ETARs e o composto orgânico fica retido no solo podendo ser usado como substrato para as plantas. Neste método não há qualquer constrangimento com o tipo de plástico rejeitado, sendo que a maioria dos bioplásticos permanece inerte (European Bioplastics, 2015e). Em 2016 este era o fim-de-vida de 40% dos resíduos plásticos, mas espera-se que diminua para 18% em 2030 devido aos riscos ambientais inerentes (Hundertmark et al., 2018).

- Descarte em ambientes não controlados

Este cenário inclui lixeiras a céu aberto e ambientes naturais. De todos, é o fim-de-vida menos favorável, no entanto tem sido a realidade para cerca de 19% dos resíduos plásticos a nível mundial (Hundertmark et al., 2018). A degradação dependerá inteiramente das condições ambientais em que o plástico se encontra, ou seja, inúmeras (Tabela A-3).

3.4.3 Cadeia logística e Economia Circular

A cadeia logística dos plásticos derivados dos petroquímicos pode ser linear ou circular. Se a cadeia se iniciar com a extração de matéria-prima (não renovável) e acabar ou em aterro sanitário ou em centrais de incineração, então a cadeia é linear, não havendo geração de valor acrescentado.

Neste tipo de cadeia logística há depleção dos recursos naturais e acumulação de resíduos no fim-de-vida útil. A reutilização e a reciclagem de resíduos vieram permitir a valorização de resíduos e a cadeia logística linear passou a ser circular. Contudo, a extração de matéria-prima fóssil e a produção de plásticos petroquímicos não decresceram. Os bioplásticos surgiram, noutro sector que não o da medicina ou da indústria farmacêutica, numa tentativa de minimizar estes problemas. Ao optar pelo uso de biopolímeros, principalmente se forem biodegradáveis, está-se a contribuir para uma cadeia circular em que a matéria-prima usada no fabrico dos plásticos é renovável e no fim-de-vida do produto ocorre degradação do plástico em composto orgânico, matéria mineral, CO₂ e H₂O, que posteriormente poderão ser usados em plantações agrícolas como fonte de nutrientes. Estes nutrientes, por sua vez, convertem-se em mais biomassa – matéria-prima para nova síntese de biopolímeros (Figura 3.3 e Figura 3.5), fechando-se o ciclo.

Em sumo, opções de fim-de-vida como a reciclagem (mecânica, química e orgânica) fazem com que o ciclo se feche, originando uma cadeia logística circular e gerando valor agregado (European Bioplastics, 2017c). O que era uma economia baseada em produtos passa a ser uma economia baseada em sistemas (economia circular, Figura 3.5). Os materiais anteriormente descartados no meio ambiente ou incinerados, podem agora ser recuperados e reutilizados ou transformados em novos produtos.



Figura 3.5 – Modelo da economia circular (The Ellen MacArthur Foundation, 2018)

3.4.4 Categorias de Impacto consideradas na ACV

No ciclo de vida dos plásticos existem 4 categorias de impacto que merecem ser referidas e analisadas (European Bioplastics, 2017d; Gironi and Piemonte, 2011a; Gu et al., 2017; Hou et al., 2018; Lazarevic et al., 2010; Patel et al., 2005; Wolf et al., 2005): disponibilidade de matéria-prima e depleção de recursos dos recursos não renováveis; uso de solo agrícola para produção de matéria-prima; emissões de GEE e uso de energia.

- Disponibilidade de matéria-prima e depleção de recursos dos recursos não renováveis

Atualmente a maioria dos materiais plásticos é derivada de matérias-primas fósseis, como gás natural, petróleo ou carvão. Cerca de 4 a 6% do petróleo bruto e do gás natural (líquidos, ex. etano e propano) produzidos são destinados ao fabrico de plásticos (British Plastic Federation, 2019; Plastics Europe, 2017), o que equivale a cerca de 225 Mt/ano de petróleo. Quanto aos biopolímeros (0,59% dos plásticos totais produzidos anualmente), apenas 0,5% da biomassa total é usada na sua produção, sendo esta maioritariamente matéria prima de primeira geração. Embora os rendimentos das colheitas dependam do tipo de cultura e da região agrícola (Tabela 3-8) (Julia and de Bie, 2016), se considerar-se que a razão entre a quantidade de matéria-prima necessária e a quantidade de biopolímeros produzidos é de 4:1 (Tabela 3-8), então os resíduos florestais globais anuais disponíveis (134 Mt, Figura 3.6) corresponderiam a 16 vezes a matéria prima necessária (8 Mt) para satisfazer a capacidade de produção global de bioplásticos atual (2,1 Mt, Tabela A-7). E se a capacidade de produção de biopolímeros igualasse a capacidade de produção global de plásticos atual (348 Mt/ano, Tabela 3-10), seriam necessários 1325 Mt/ano de biomassa. Este valor corresponde à mesma quantidade de comida desperdiçada anualmente pelo mundo (FAO, 2013) (Figura 3.7).

De entre os biopolímeros mais produzidos, são os polímeros à base de amido proveniente de milho e o PLA que necessitam de menos matéria-prima para o seu fabrico (Tabela 3-8).

Tabela 3-8 – Rendimento da colheita, matéria-prima necessária e uso do solo para os biopolímeros mais produzidos (Julia and de Bie, 2016; Wolf et al., 2005)

Polímero	Tipo de plantação	Rendimento da colheita (t / (ha.ano))	matéria-prima necessária (t colheita / t polímero)	Uso do solo ((ha.ano) / t polímero)	Fonte
à base de amido	Milho	8,2	0,971	0,12	(Estermann et al., 2000)
	Batata	37,5	2,23	0,09	(Dinkel et al., 1996)
	Milho	12,5	0,385		
PLA	Milho	9,06	1,74	0,19	(Vink, 2001)
	Trigo	2,65	1,27	0,48	(FAO, n.d.; Galactic, 2003)
	Beterraba	41,06	7,39	0,18	
PHA	Milho	7,7	5,06	0,66	(Gerngross and Slater, 2000)
	Soja	3,1	7,11-8,12	2,29-2,62	(Akiyama et al., 2003)
PLA* Bio-PE** Bio-PET***	Milho (Mundo e Holanda)	2,5 e 6	2,39* 7,07** 4,59***	0,37* 1,06** 0,68***	(Carus and Dammer, 2013; Groot and Borén, 2010; IfBB, 2017; Julia and de Bie, 2016)
	Trigo (Holanda)	5	3,54* 10,76** 6,98***	1,04* 2,88** 1,86***	
	Batata	-	9,26* 27,5** 17,83***	0,44* 1,24** 0,8***	
	Cana-de-açúcar (Brasil)	8	11,31* 33,55** 21,69***	0,16* 0,46** 0,3***	
	Beterraba (Holanda)	11,5	9,19* 27,26** 17,63***	0,18* 0,47** 0,31***	

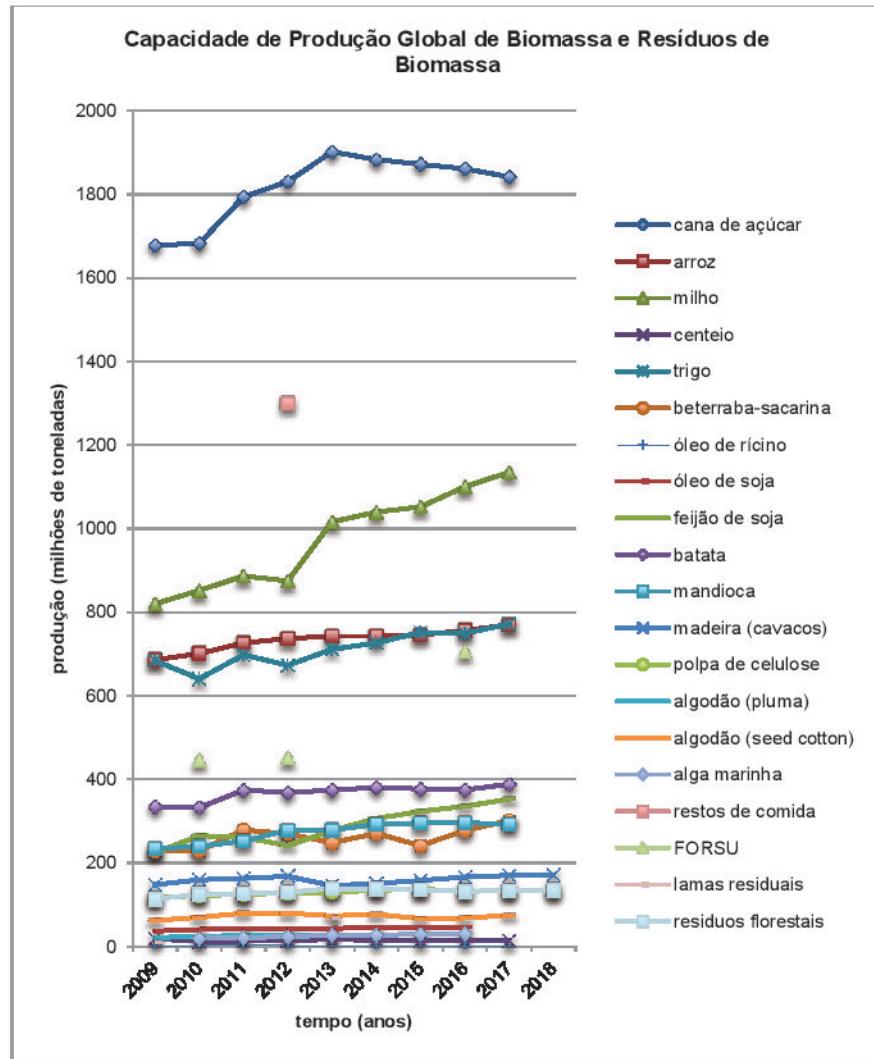


Figura 3.6 – Capacidade de produção global de biomassa e resíduos de biomassa, em milhões de toneladas por ano (Tabela A-4).

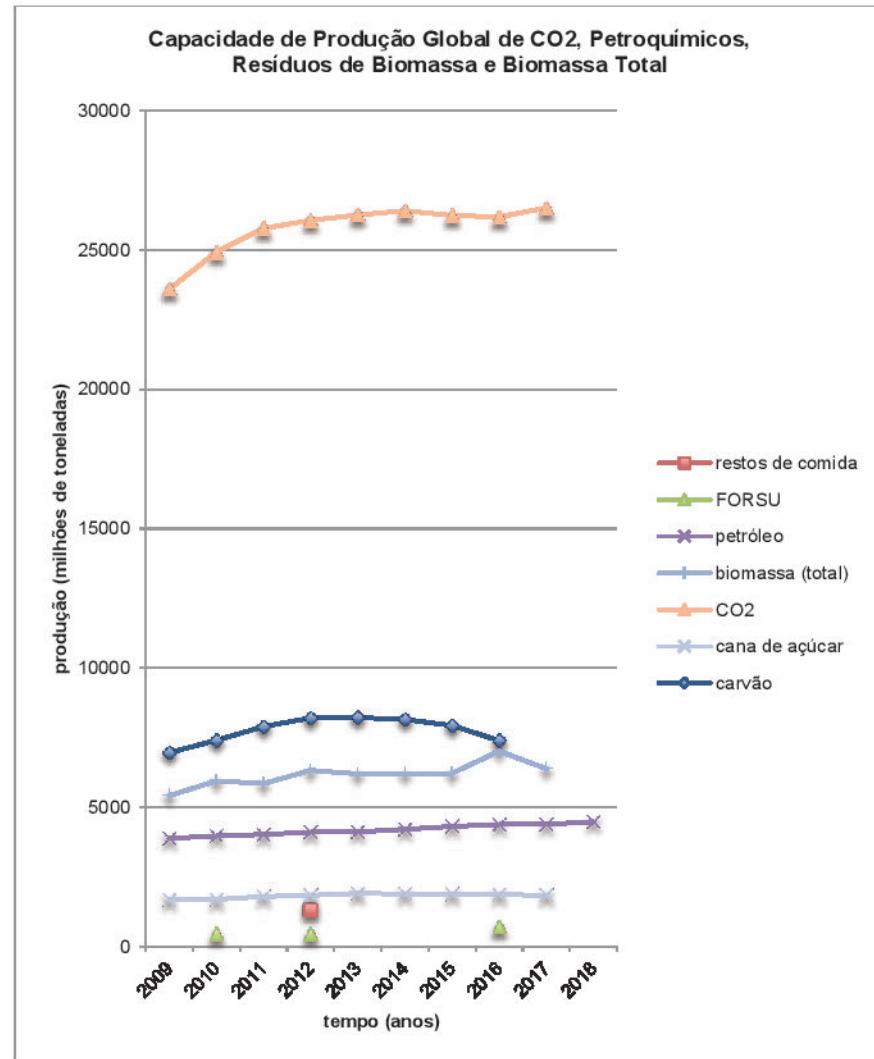


Figura 3.7 – Capacidade de produção global de CO₂, petroquímicos, resíduos de biomassa e biomassa total, em milhões de toneladas por ano (Tabela A-4).

Um estudo conduzido pela CE para 2010, estimou que em 2008, cerca de 20 milhões de hectares (Mha) na Europa estavam disponíveis para produção não alimentar. Se o rendimento médio fosse cerca de 2-2,5 toneladas de biopolímeros/hectare, então a capacidade de produção nessa área seria de 40-50 Mt/ano de biopolímeros, o que equivale a 17-20% da produção anual global de plástico (Casale, 2011).

Estão a ser desenvolvidas pesquisas sobre potenciais fontes alternativas que não sejam culturas alimentares, as chamadas matérias-primas de segunda e terceira geração. Matérias-primas de 2^a geração referem-se a biomassa lignocelulósica (madeira, lascas de madeira e serradura, *misanthus*, capim, cacto, ...), resíduos da matéria-prima de 1^a geração (palha de trigo ou de milho, babaço, espigas de milho, ...), restos de animais (conchas, escamas, ossos, penas, ...), óleo de rícino, fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), lamas e águas de ETAR e CO₂. Já as matérias-primas de 3^a geração refere-se a biomassa derivada de algas. (Barrett, 2018a; Bioplasticsnews, 2019; European Commission, 2017; Lambert and Wagner, 2017a; Narancic et al., 2018; Plastics Europe, 2017) A diminuição da dependência da industria dos plásticos pelo uso de matéria-prima de 1^a geração para produção de biopolímeros, indica que não haverá competição com a indústria alimentar, por este tipo de recursos (Broeren et al., 2017; European Commission, 2017; Julia and de Bie, 2016).

Como se pode verificar na Figura 3.8, a matéria-prima de 2^a geração (CO₂, restos de comida (R.C.) e resíduos orgânicos) existe em maior abundância quando comparada à matéria-prima de 1^a geração, sem competir com as industrias dos biocombustíveis ou com a industria alimentar por este tipo de recursos e sem fazer uso de recursos de origem fóssil.

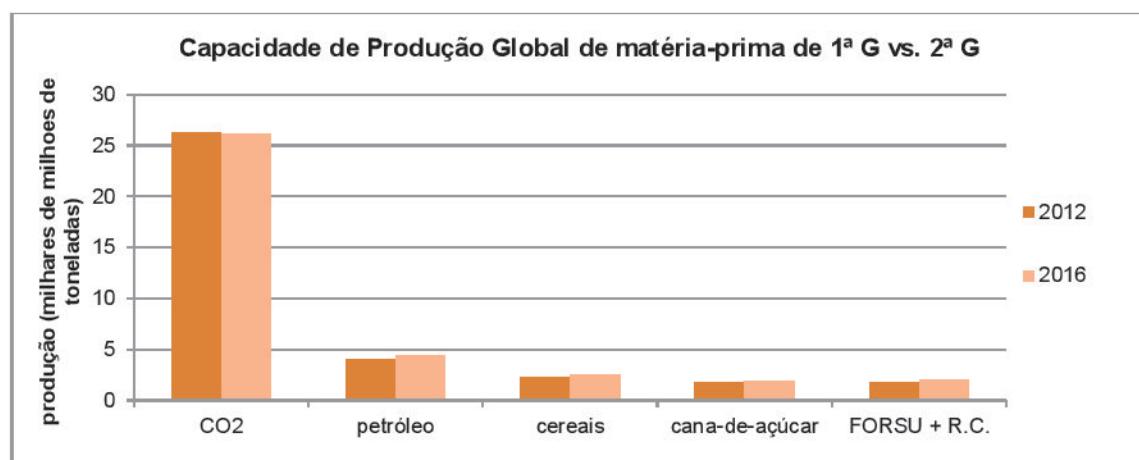


Figura 3.8 – Capacidade de produção global da matéria-prima mais frequentemente usada (petróleo, cereais e cana-de-açúcar) vs. matéria-prima de 2^a geração, em milhares de milhões de toneladas (Tabela A-4).

- *Uso de solo agrícola para produção de matéria-prima*

Atualmente a maioria dos biopolímeros são sintetizados a partir de plantas ricas em carboidratos, matéria-prima de primeira geração, considerada a mais eficiente para a produção de

plásticos (European Bioplastics, 2019a). Contudo esta matéria-prima requer solo agrícola para crescer. De entre os biopolímeros mais produzidos, são os à base de cana-de-açúcar que requerem menor área de cultivo para o seu fabrico e são as culturas de beterraba sacarina e de batata que apresentam maior rendimento por colheita (Tabela 3-8). Os *drop-ins* são os biopolímeros que requerem maior área agrícola para produção da biomassa que serve à sua síntese. E, de um modo geral, os polímeros à base de trigo (embora sejam mais baratos) necessitam de maior área agrícola para produzir a mesma massa de polímero (Figura 3.9).

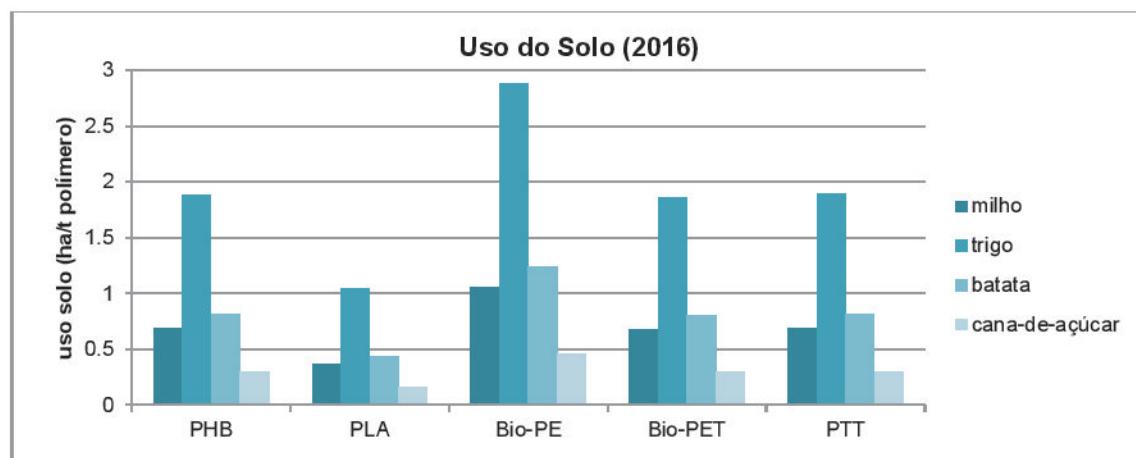


Figura 3.9 – Uso do solo por tipo de biopolímero e por tipo de matéria-prima produzida em ha por tonelada de polímero (Carus and Dammer, 2013; Groot and Borén, 2010; IfBB, 2017; Julia and de Bie, 2016).

Em 2018, o solo agrícola usado para cultivar a matéria-prima para a produção de bioplásticos totalizou cerca 0,81Mha, o que corresponde a 0,02% da área agrícola global. Apesar de estar previsto um enorme crescimento de mercado destes plásticos para os próximos cinco anos, a porção de uso de solo para produção de matéria-prima dos bioplásticos permanecerá praticamente constante (European Bioplastics, 2018a). Além de se esperar melhorias na área da biotecnologia que minimiza os desperdícios de recursos no fabrico dos biopolímeros, também se espera um aumento da sua capacidade de produção e da capacidade de produção dos biopolímeros não biodegradáveis parcialmente derivados de petroquímicos (European Bioplastics, 2018a; Wolf et al., 2005). Surgirão matérias-primas alternativas aos cereais, como a colza, os resíduos agrícolas e florestais, águas e lamas de ETAR e a FORSU (Tsang et al., 2019) e que não requerem uso do solo agrícola.

- emissões de GEE e uso de energia

A redução de emissões^c de GEE é fortemente influenciada pela composição do biopolímeros. Polímeros e misturas à base de amido, independentemente do modo de descarte, têm cerca de 3 vezes menos emissões de GEE do que os polímeros derivados de petroquímicos (redução de emissões de 1,2-3,7 kg CO₂eq / kg polímero) e cerca de 2 vezes menos que o PLA e os PHAs

^c As reduções de emissões são relativas ao polietileno 50% polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) + 50% PEAD (4,8 kg CO₂eq / kg polímero) (Boustead, n.d.).

(Tabela 3-9). Já os biopolímeros PHA e PLA têm uma redução de emissões de 0,8 CO₂eq / kg de PLA e 1,1-2,5 kg CO₂eq / kg de PHA.

Tabela 3-9 – Energia (cradle-to-factory gate), emissões de GEE (cradle-to-grave) e tipo de descarte para cada tipo de plástico (Wolf et al., 2005)

Polímero	Energia (MJ/kg de polímero)	GEE (kg CO ₂ eq /kg polímero)	Descarte	Fonte
PEAD	79	4,84	Incineração	(Boustead, n.d.; Yates and Barlow, 2013)
PEBD	-	5,04		
Náilon 6	120	7,64		
PET	80	4,93		
PS	90	5,98		
TPS	25	1,14	Compostagem	(Dinkel et al., 1996)
Amido-15%PVA	25	1,73	Incineração	(Patel et al., 1999)
Amido-53%PCL	48	3,36		
Amido-60%PCL	52	3,6		
à base de amido	-	0,89	Compostagem	(Estermann et al., 2000)
	34-54	1,21		(Estermann, 1998)
PLA	54	3,45	Incineração	(Vink, 2002)
	50-60	3,1	-	(Hottle et al., 2013; Yates and Barlow, 2013)
PHA milho	40	3	-	
PHA soja	50,2	2,3	-	
PTT	65	4,6	-	(Wolf et al., 2005)

Os biopolímeros, e em especial os polímeros biodegradáveis, são os que menos contribuem com emissões ao longo do seu ciclo de vida, principalmente por serem mais facilmente degradados ao atingirem o fim-de-vida. (Figura 3.10). Quanto maior for o uso de aditivos (derivados do petróleo) ou quanto maior for o conteúdo/teor de petroquímicos biodegradáveis em misturas (de amido), maiores serão as emissões de GEE (Broeren et al., 2017; Wolf et al., 2005) (Tabela 3-9).

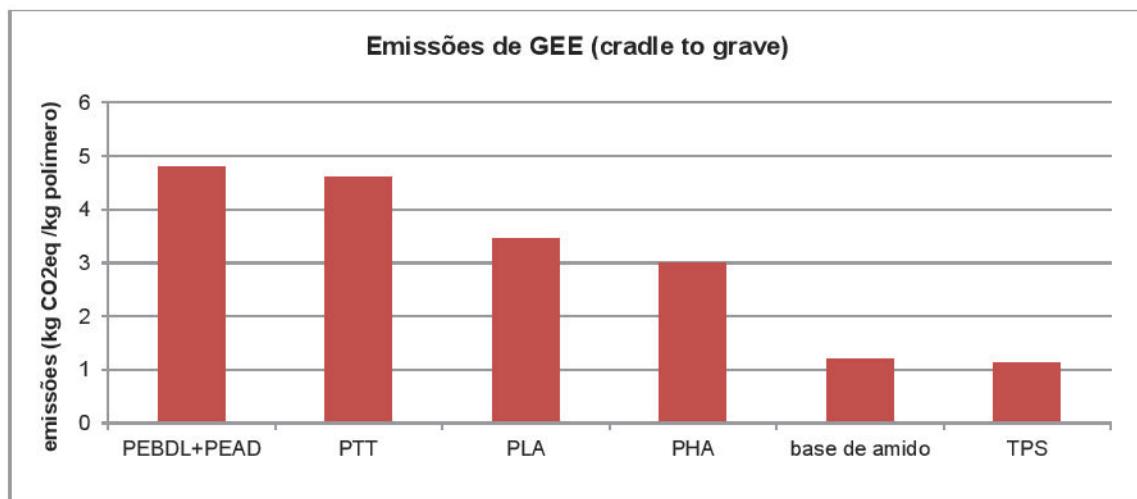


Figura 3.10 – Emissões de GEE por tipo de plástico, desde a extração de matéria-prima à incineração (Tabela 3-9).

Quanto à redução de consumo de energia^d, os polímeros à base de amido são os que apresentam menor consumo (24-52 MJ/kg), seguido do PLA (22 MJ/kg), os PHAs com 17-26 MJ/kg e por fim o PTT com 13 MJ/kg. Quanto maior for o teor de carbono biogénico no polímero ou quanto maior for a sua capacidade de biodegradação, menor será a energia requerida para a extração de matéria-prima e produção dos plásticos (Figura 3.11). Espera-se que os consumos de energia sejam cada vez menores através da otimização da tecnologia de produção de biopolímeros e pelo uso de matérias-primas lignocelulósicas para produção de bio-energia.

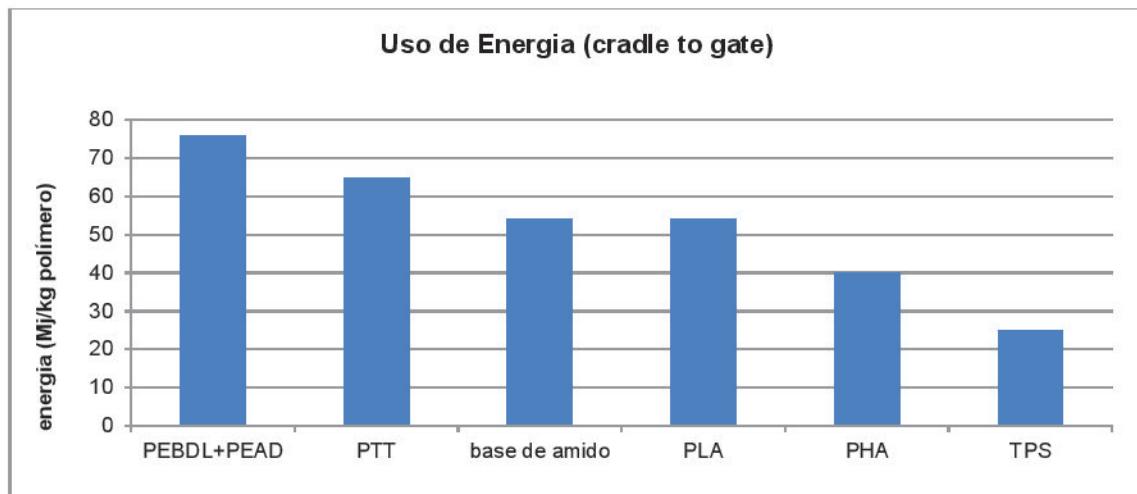


Figura 3.11 – Energia gasta por tipo de plástico, desde a extração de matéria-prima à produção dos plásticos (Tabela 3-9).

De um modo geral as emissões de GEE e o consumo de energia dos biopolímeros são bastante mais baixos do que para os plásticos convencionais, o que se traduz em oportunidades de poupança ao optar por biopolímeros (Wolf et al., 2005). Apesar da fonte de matéria-prima dos biopolímeros ser renovável, a sua síntese e restante ciclo de vida, não garantem total independência do uso de combustíveis fósseis (ex.: uso de energia fóssil na maquinaria de fabrico dos biopolímeros). O carbono zero (*Carbon neutrality*) só será atingido se ao longo de todo o ciclo de vida do biopolímero for garantido o uso exclusivo de energias e biomassa renováveis (Wolf et al., 2005).

Outro aspecto relevante a ter em conta na avaliação das emissões de GEE, é o ciclo de carbono. A origem da matéria-prima e a biodegradabilidade dos polímeros plásticos são dois factores determinantes neste ciclo. Quanto maior for o teor de carbono renovável do polímero (100% corresponde a origem biológica e 0% corresponde a origem fóssil), mais rápido será o fluxo de carbono (Figura 3.12). A maior eficiência de degradação dos polímeros (100% corresponde a completamente degradável e 0% corresponde a inerte) também torna o fluxo de carbono mais rápido. Os biopolímeros ajudam a restabelecer o ciclo do carbono (Kijchavengkul and Auras, 2008) pois a biomassa usada como matéria-prima para a sua síntese, armazena o CO₂ atmosférico na forma de polissacarídeos, durante o processo de fotossíntese. Ao optar pelo uso de matéria-prima de origem

^d As reduções no consumo de energia são relativas ao polietileno 50% polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) + 50% PEAD (76 MJ/kg de polímero) (Boustead, n.d.).

fóssil, está-se a contribuir, não só para a depleção desses recursos, como também para o aumento da concentração de GEE na atmosfera (Bastos, 2007).

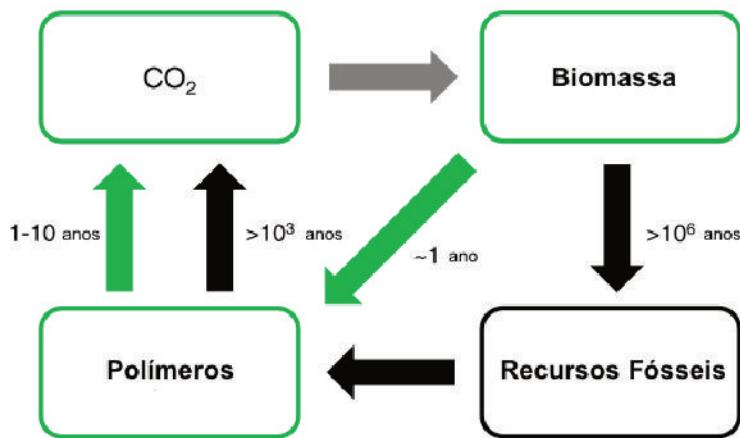


Figura 3.12 – Ciclo de carbono dos polímeros fósseis vs. biopolímeros. Fluxos de matéria renovável (setas verdes), fluxos de matéria fóssil (setas pretas) e fluxo de matéria renovável ou fóssil (seta cinza). Adaptado de (Castro-Aguirre et al., 2016; Kijchavengkul and Auras, 2008).

A taxa de consumo de petroquímicos (alguns meses) é muito maior que a taxa de reabastecimento (milhão de anos), o que faz com que o *uptake* de CO₂ da biomassa que gera esses petroquímicos, não seja suficiente para compensar a quantidade de CO₂ emitido pela degradação dos plásticos de origem fóssil (Figura 3.12), contribuindo para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera e consequentemente agravar o efeito de estufa (Kijchavengkul and Auras, 2008). Desta forma, pode-se dizer que a pegada de carbono dos biopolímeros é menor do que a pegada de carbono dos plásticos convencionais (Narayan, 2011). Polímeros biodegradáveis “devolvem” mais depressa o carbono (biogénico ou fóssil) ao ciclo, via degradação e mineralização da matéria, do que os polímeros não-biodegradáveis.

3.4 Análise de Mercado

3.4.1 Considerações Gerais

A estrutura e a informação presentes neste subcapítulo foram baseados nos relatórios compilados pela European Bioplastics em cooperação com o Instituto de Pesquisa Nova-Institut. Desta forma o termo bioplástico surgirá frequentemente como sinónimo de petroquímicos biodegradáveis e biopolímeros biodegradáveis ou não biodegradáveis.

O mercado dos bioplásticos é segmentado relativamente ao tipo de polímeros (biopolímeros e petroquímicos biodegradáveis e biopolímeros não biodegradáveis), sua aplicação (embalagens flexíveis, embalagens rígidas, bens de consumo, indústria automóvel e transportes, agricultura e horticultura, construção, têxteis, revestimentos e adesivos, eletroeletrónica e outros) e região geográfica (Ásia, América do Norte, América do Sul, Europa e Austrália).

3.4.2 Crescimento do Mercado dos Bioplásticos

Na última década os bioplásticos ganharam uma importância crescente. Dos dados extraídos dos relatórios anuais (Tabela 3-10), verificou-se um aumento da produção global de bioplásticos, passando de 0,07% da produção global de plásticos em 2008, para 0,59% em 2017. Apesar destes plásticos ainda representarem uma pequena fração da indústria de plásticos, enquanto que a indústria de plásticos cresceu 42%^e desde 2008 para 2017, a indústria dos bioplásticos cresceu 1041%^e.

Nos últimos 8 anos, dos biopolímeros não biodegradáveis, aquele que teve um crescimento mais significativo foi o bio-PET, seguido do bio-PA e o PTT e dos biopolímeros biodegradáveis destacam-se o PLA e as misturas de amido. Apesar dos PHAs e o PLA terem vindo a ser desenvolvidos desde 1920's, só agora é que têm tido projeção no mercado (em escala comercial). O conjunto dos poliésteres biodegradáveis PBSu e PBAT também sofreu um aumento significativo de 300% (Figura 3.13).

Tabela 3-10 – Evolução da produção global de plásticos e bioplásticos na última década

	produção global de plásticos ⁽¹⁾ (Mt/ano)	produção global de bioplásticos (kt/ano)	(%) ^e
Anos			
2008	245	180 ⁽²⁾	0,07
2009	250	249 ⁽³⁾	0,1
2010	265	1016 ⁽³⁾	0,38
2011	280	1161 ⁽³⁾	0,41
2012	288	1395,5 ⁽⁴⁾	0,48
2013	299	1622 ⁽⁵⁾	0,54
2014	311	1697 ⁽⁶⁾	0,55
2015	322	2028 ⁽⁶⁾	0,63
2016	335	4156 ⁽⁷⁾	1,24
2017	348	2054,5 ⁽⁸⁾	0,59

Fontes: (1) (Plastics Europe, n.d.); (2) (Plastemart.com, 2011); (3) (Byun and Kim, 2014); (4) (Lackner, 2017); (5) (Aeschelmann and Carus, 2015a); (6) (Aeschelmann and Carus, 2015b); (7) (European Bioplastics, 2017e); (8) (European Bioplastics, 2017d)

Atualmente, a capacidade de produção global de bioplásticos é de cerca de 2,1 milhões de toneladas (Mt) (Figura 3.13), sendo que os biopolímeros não biodegradáveis (PTT, bio-PE, bio-PET e bio-PA), bem como as misturas de amido representam cerca de 75% da produção global (1,6 Mt) (European Bioplastics, 2018a).

Prevê-se que em 2023 a capacidade de produção deve aumentar para aproximadamente 2,6 Mt (Figura 3.13; Tabela A-7), com um aumento de cerca de 300% para os PHAs e um aumento de cerca de 100% para o PLA. Os bioplásticos mais promissores são o PLA, o bio-PET e as misturas de amido com uma capacidade de produção de cerca de 0,4 Mt cada (Tabela A-6). Estes três polímeros

^e valor calculado com base nos relatórios anuais da Nova-Institut.

^f No (Geyer et al., 2017) estes valores são diferentes porque incluem fibras de PEST, fibras de PA e fibras de acrílico.

são os potenciais substitutos dos dois polímeros mais produzidos atualmente, o PP e os PEs (Figura 3.14).

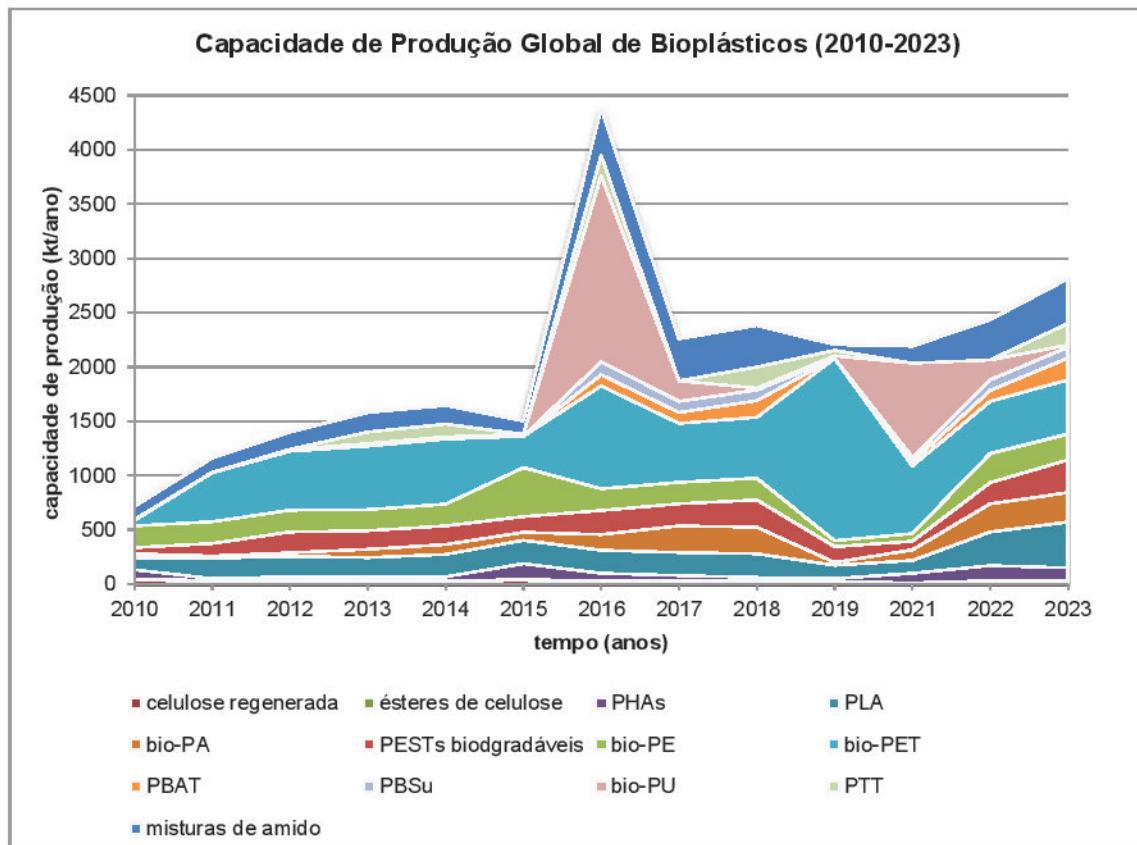


Figura 3.13 – Capacidade de produção global de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis, entre 2010 e 2023, em kt/ano (Tabela A-6). Os PESTs biodegradáveis incluem o PBAT, PBSu e PCL.

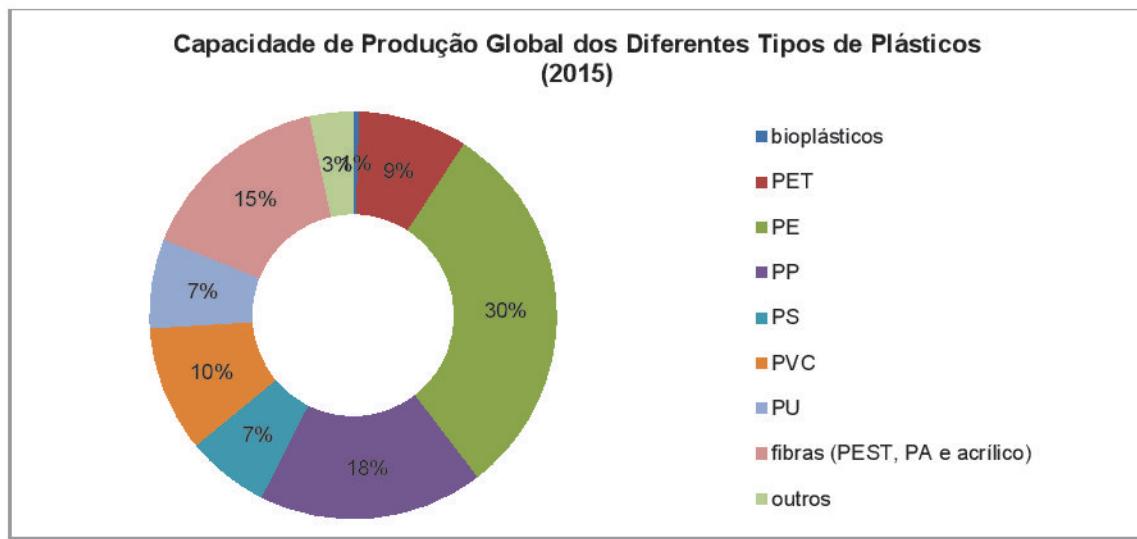


Figura 3.14 – Capacidade de produção global dos diferentes tipos de plásticos em 2015 (Tabela A-8).

Prevê-se também um aumento da capacidade de produção de bio-PE (18%) com a melhoria na produção deste plástico na Europa. Apesar do bio-PET continuar a ser uma grande porção dos bioplásticos produzidos (cerca de 20%), supõe-se que venha a sofrer um decréscimo de 11% na sua

produção (em relação a 2018) para dar lugar ao PEF e ao bio-PP (4% da capacidade de produção global). Estes dois novos polímeros têm um enorme potencial a entrarem no mercado (em escala comercial) em 2023 (Tabela A-6), não só por possuírem excelentes propriedades mecânicas, como também devido à ampla aplicação num grande leque de sectores (European Bioplastics, 2018a).

3.4.3 Sectores de Mercado dos Bioplásticos

Os bioplásticos são usados em inúmeros sectores de mercado, tendo vindo a aumentar nos últimos anos com o desenvolvimento e melhoria destes plásticos que por sua vez proporcionou o aumento da gama de aplicações.

Em 2013 o sector “outras embalagens” foi subdividido em “embalagens rígidas” e “embalagens flexíveis”. Surgiram dois novos sectores, o “elétrico e electrónico” e o “têxtil”, anteriormente incluídos no sector “outros”. O sector “aplicações médicas e farmacêuticas” passou a ser incluído em “outros” e o “catering” e “garrafas” passaram a fazer parte das embalagens. Em 2018 surgiu um novo sector, o dos “adesivos e revestimentos”, anteriormente incluído em “outros”. Atualmente os sectores que têm maior predominância são o das embalagens com 57% (1,2 Mt) do mercado total de bioplásticos (2,1 Mt) e o da indústria têxtil com 11% (0,2 Mt) (Figura 3.15).

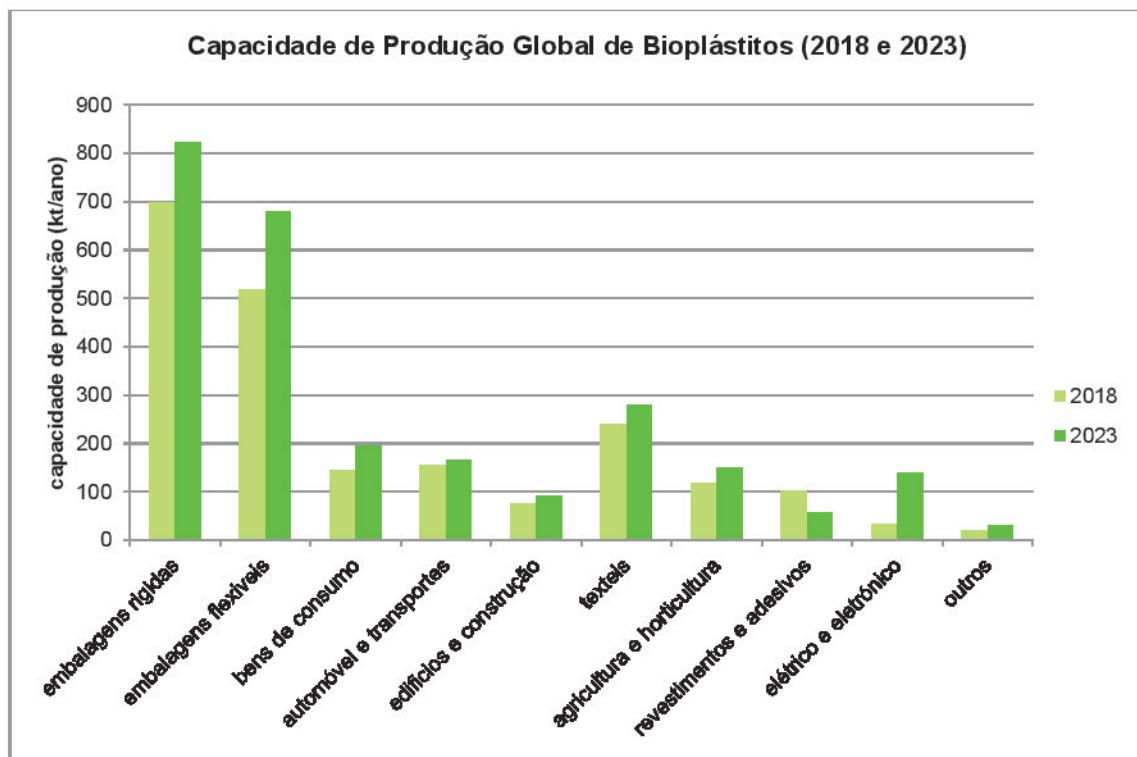


Figura 3.15 – Capacidade de produção global de bioplásticos por sector de mercado em 2018 e em 2023 (Tabela A-7). Adaptado de (European Bioplastics, 2018a). O sector “embalagens rígidas” inclui garrafas, recipientes, etc., o sector “embalagens flexíveis” inclui filmes, sacos plásticos, etc e o sector “outros” inclui aparelhos, engenharia mecânica, móveis e equipamentos médicos.

Prevê-se que em 2023 a parcela dos sectores “embalagens flexíveis”, “bens de consumo” e “electrónica” aumentem (Figura 3.15). Tal subida deve-se ao à introdução do PEF e do bio-PP no mercado em 2022 e ao aumento da capacidade de produção do PLA e PHAs, polímeros cujas aplicações correspondem a estes 3 sectores. Toda esta dinâmica nos sectores de mercado deveu-se ao crescente consumo de bioplásticos em todos os sectores, consequente da crescente procura de produtos sustentáveis (European Bioplastics, 2018a). Na Tabela A-12 encontram-se as aplicações mais detalhadas para cada tipo de bioplástico.

3.4.4 Desenvolvimento Económico e Social – Europa

Em 2013, a indústria de bioplásticos representava cerca de 23000 empregos na Europa, e com condições estruturais adequadas poderá aumentar dez vezes mais até 2030 (EuropaBio, 2016)(European Bioplastics, 2018a).

A seguir à Ásia, que detém mais de 50% da capacidade de produção global de bioplásticos dos últimos 5 anos, encontra-se a Europa com uma capacidade de produção cerca de 20% (0,39 Mt em 2018) (Figura 3.16). Até 2023 prevê-se que a parcela da Europa aumente para 27%, enquanto que todas as outras regiões terão parcelas decrescentes. Tal aumento deve-se principalmente ao esperado aumento na capacidade de produção dos polímeros PHAs, PLA, bio-PE e bio-PA, bem como à nova capacidade de produção do PEF e do bio-PP (Tabela A-6). O crescimento esperado até 2023 será apoiado por políticas adotadas recentemente em vários Estados-Membros da Europa, como Itália e França (Carus, 2019).

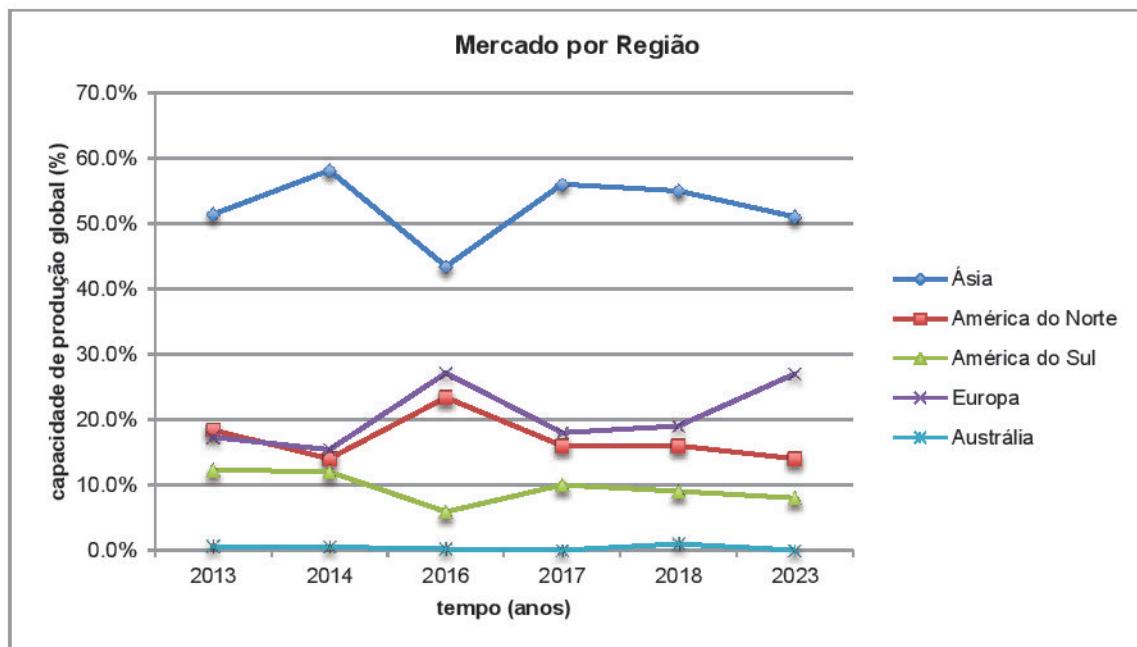


Figura 3.16 – Capacidade de produção global por região (Tabela A-8).

3.4.5 Custos e Preços dos Bioplásticos

Os custos inerentes a todo o ciclo de vida dos materiais são determinantes no desenvolvimento de biopolímeros. Segundo a European Bioplastics, os preços dos biopolímeros em 2008 foram 80% mais baixos do que em 2000, contudo ainda eram elevados quando comparados com os preços dos polímeros petroquímicos convencionais (Casale, 2011). Até 2019 o preço da maioria dos bioplásticos tem vindo a manter-se ou a baixar, enquanto que o preço dos PA e PC tem vindo a aumentar, o que é justificável, não só pelo preço das matérias-primas (Figura 3.19), como pela capacidade de produção. Muitos biopolímeros não renováveis, petroquímicos biodegradáveis e misturas têm preços relativamente próximos uns dos outros (2-4€/kg), ainda assim estes preços continuam a ser mais do dobro do preço dos petroquímicos convencionais.

Apenas os PHAs, o PLA e os polímeros à base de amido/celulose ainda possuem preços relativamente altos (5-6€/kg) face aos restantes tipos de plásticos (Figura 3.18 e Figura 3.20). Apesar da matéria-prima dos PHAs e do PLA ser mais barata do que a matéria-prima de muitos outros biopolímeros (Figura 3.19) e ser metade do preço do petróleo (Figura 3.17), muitas empresas especialistas na área tiveram de desistir da sua produção industrial, pois esta baseia-se em biotecnologia que é dispendiosa e não em tecnologia já existente, ao contrário do que acontece com a maioria dos restantes biopolímeros (Wolf et al., 2005).

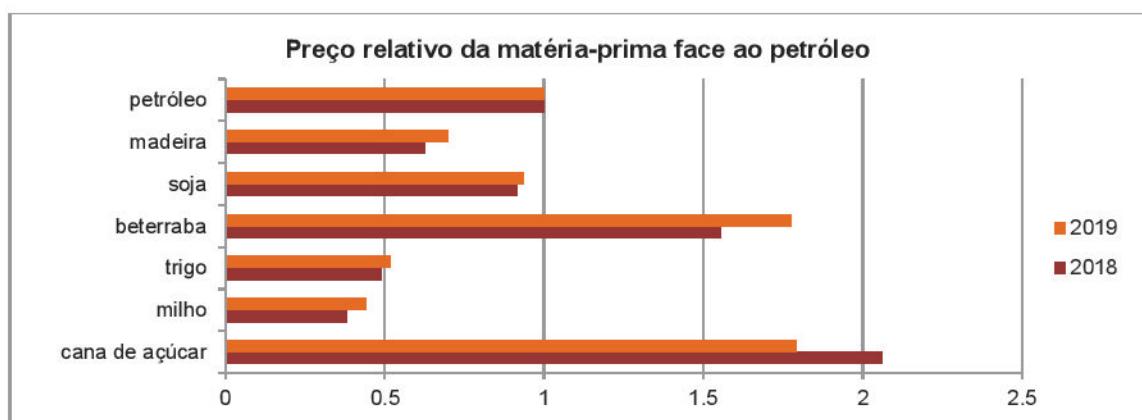


Figura 3.17 – Preços relativos da biomassa mais frequentemente usada, face ao preço do petróleo, em 2018 e 2019 (Tabela A-11).

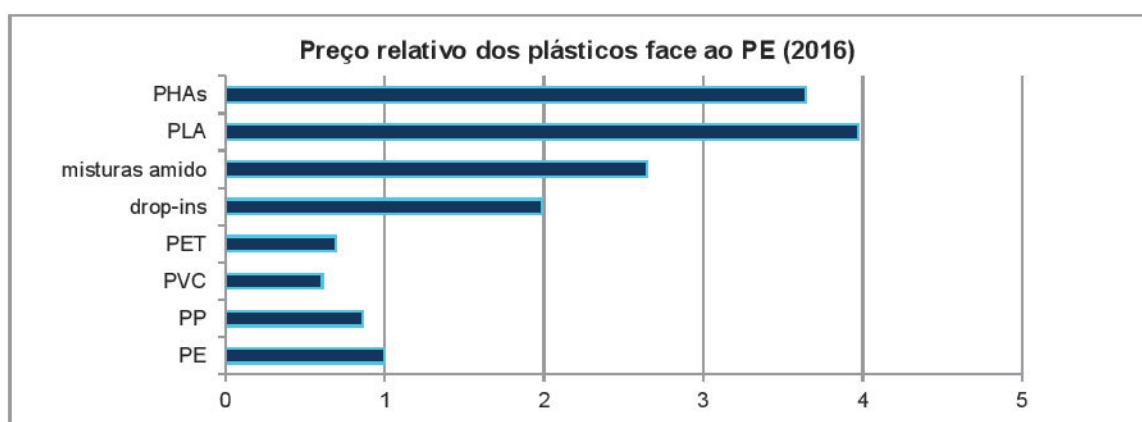


Figura 3.18 – Preços relativos dos plásticos mais frequentemente usados, face ao preço do PE, em 2016 (Tabela A-9).

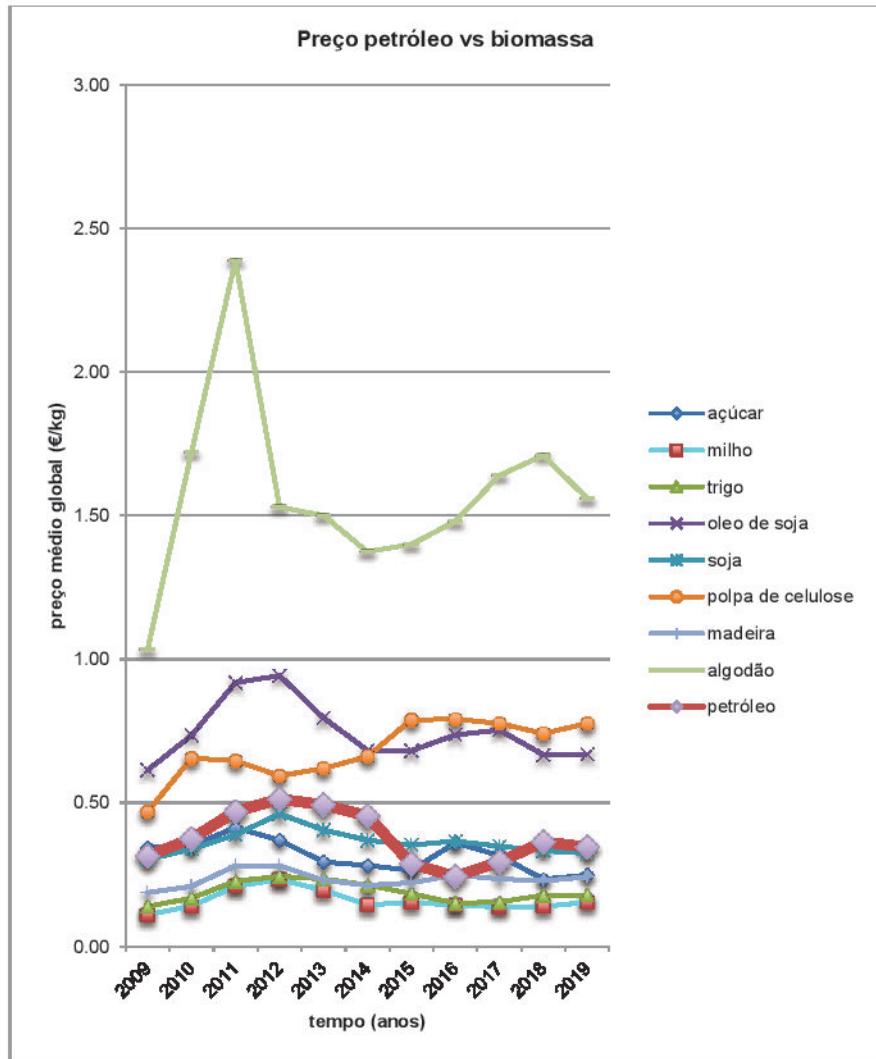


Figura 3.19 – Preço médio global da matéria-prima de diferentes tipos de plásticos (Tabela A-10).

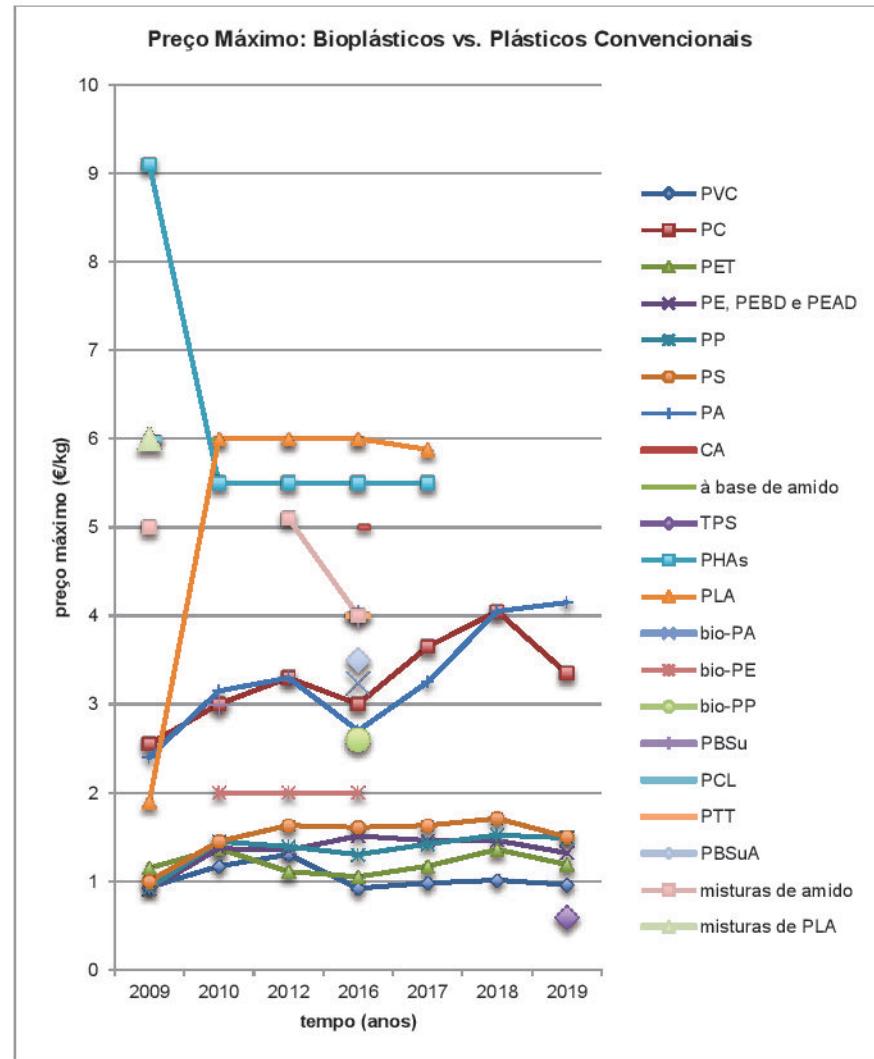


Figura 3.20 – Preço máximo dos diferentes tipos de polímeros, em €/kg (Tabela A-9).

3.4.6 Principais Fabricantes dos Bioplásticos

Os “bioplásticos” ainda é um campo emergente caracterizado por vários desenvolvimentos diferentes. Há cada vez mais empresas da indústria química a adotar a biotecnologia, a formar equipas profissionais e a inovarem-se por forma a responderem às necessidades futuras. Muitas empresas uniram esforços para responder a essas necessidades e aceder ao mercado emergente dos bioplásticos (Wolf et al., 2005). É importante a participação de grandes empresas petroquímicas (BASF, DuPont, Dow Chemical, LyondellBasell, etc) no desenvolvimento de biopolímeros (não-biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis, através de parcerias com empresas de biotecnologia (Metabolix), fornecedores de matérias-primas (Cargill, Roquette and Tate & Lyle) e grandes marcas que adoptaram os bioplásticos (Procter & Gamble, Coca-Cola, Danone, Puma, Samsung, IKEA, Tetra Pak, Heinz, or Toyota), de modo a assegurar a sua sobrevivência e lucratividade (Bastos, 2007).

Atualmente as principais empresas no mercado global de bioplásticos incluem a Braskem, a NatureWorks, a Novamont, a BASF, a Corbion, a PSM, a DuPont e a Arkema (Tabela A-12) (Bioplastic News, 2019; ‘Bioplastics Global Market 2018 Top Key Players’, 2018; Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Wolf et al., 2005). Existem muitas empresas produtoras de bioplásticos, mas não como a mesma projeção no mercado, como a Mitsui, no Japão, a Solvay, na Bélgica e outras mencionadas na Tabela A-12. Algumas dessas empresas já foram associadas/incorporadas a outras e atualmente têm nomes diferentes. A Metabolix Inc., agora chamada Yield10Bioscience, encontra-se nos EUA e é produtora de PHAs. A Roquette uniu-se à Dutch State Mines e agora chama-se Reverdia e é produtora de plásticos à base de amido (Bioplastic News, 2019; Wolf et al., 2005).

3.4.7 Impulsionadores e Desenvolvimento do Mercado

O crescimento contínuo do mercado dos bioplásticos deve-se, não só aos contínuos avanços e inovações da indústria de bioplásticos em novos materiais com melhores propriedades e novas funcionalidades e dos preços da matéria-prima renovável mais usada (açúcar, milho, trigo, madeira e soja) serem menores do que os dos petroquímicos (Figura 3.16 e Figura 3.18), como também se deve ao aumento da procura por plásticos mais sustentáveis, derivada da crescente preocupação da sociedade com as questões ambientais provocadas pelo descarte dos plásticos (Alagirusamy and Das, 2011; European Bioplastics, 2018a). O sucesso dos bioplásticos dependerá do comprometimento da sociedade com as questões ambientais, das leis e regulamentos gerados, da competitividade de preços, da disponibilidade da matéria prima (terras agrícolas e biomassa), do potencial desenvolvimento das indústrias e infraestruturas que determinam a capacidade de produção e do desempenho mecânico dos materiais (Casale, 2011; Chemical Retrieval on the Web, 2019a). Somente o tempo dirá qual a projeção destes novos plásticos no mercado (Chemical Retrieval on the Web, 2019a).

3.5 Standards e Sistemas de Certificação

Atualmente, existe um grande leque de normas que dizem respeito, essencialmente, à origem da matéria-prima que constitui o plástico e relativo à capacidade de degradação do produto plástico, de acordo com o tipo de disposição final. Estas normas são úteis na medida em que diferenciam os vários tipos de plásticos de forma clara e sucinta, com base no seu teor em carbono renovável e quanto à sua biodegradabilidade. Os *standards* constituem ferramentas para os produtores e dão-lhes oportunidade de crescimento no mercado dos plásticos. Permitem também, por parte do consumidor, a tomada de decisões informadas acerca da origem do produto, do tipo de disposição final mais adequado para os seus resíduos e funciona como garantia de que certos requisitos que estabelecem a qualidade e a sustentabilidade foram cumpridos por parte do produtor (durante determinada etapa do ciclo de vida do produto ou de todo o ciclo). Estas normas não são obrigatórias e indicam requisitos que os *standards* devem seguir. Elas podem ser sobre especificações (do tipo *pass/fail*) ou podem ser sobre métodos de teste. Algumas das normas mais relevantes sobre biopolímeros e plásticos biodegradáveis incluem:

- *Standards* associados ao fim de vida do produto
 - Compostabilidade

EN 13432:2000 e ISO 18606 – normas dos requisitos que as empresas devem cumprir se quiserem que o seu produto seja considerado compostável industrialmente. Estabelecem quais os requisitos para a recuperação de embalagens biodegradáveis e compostáveis e garantem que o produto é $\geq 90\%$ compostável num prazo de 6 meses (Bátori et al., 2018; European Bioplastics, 2016a, 2015a).

EN 14995:2006, ISO 17088 e AS 4736 – normas dos requisitos que as empresas devem cumprir se quiserem que o seu produto seja considerado compostável industrialmente. Estabelece quais os requisitos para plásticos compostáveis e garante que o produto é $\geq 90\%$ compostável num prazo de 6 meses (European Bioplastics, 2016a).

ASTM D6400 (mesmo princípio que a ISO 17088) – norma dos requisitos que as empresas devem cumprir se quiserem que o seu produto seja considerado compostável anaeróbicamente em infraestruturas municipais ou industriais (Rudnik, 2008).

ASTM D6002 – guia de orientação dos *standards* para avaliar a compostabilidade de plásticos ambientalmente degradáveis (Baruah, 2011).

ASTM D5338 – norma que especifica o método de quantificação da biodegradação do plástico compostável. Medição da biodegradação através da relação entre a quantidade de CO₂ emitido pelo plástico e a quantidade emitida por uma amostra padrão, após um período de tempo (European Bioplastics, 2016a).

AS 5810 ou NF T 51-800 – normas que descrevem os padrões que as empresas devem cumprir se quiserem que o seu produto seja considerado compostável domesticamente. A Vinçotte estabeleceu que o produto deve ser $\geq 90\%$ compostável num prazo de 12 meses, à temperatura ambiente (European Bioplastics, 2016a).

- **Biodegradabilidade**

Existem vários *standards* que definem a biodegradabilidade dos plásticos em diferentes ambientes e sob diferentes condições ambientais: (Niaounakis, 2013).

- **em ambientes controlados**

ISO/DIS 17088:2012 – norma que descreve os requisitos que um plástico deve ter para ser considerado biodegradável. Em condições aeróbias (compostagem) deve ocorrer conversão de $\geq 90\%$ da substância em CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa, sem gerar resíduos visíveis ou tóxicos, num prazo de 6 meses. Em condições anaeróbias (digestão anaeróbia) deve ocorrer conversão de $\geq 50\%$ da substância em biogás, num prazo de 2 meses (Bátori et al., 2018; European Bioplastics, 2016a).

ISO 14855 – norma que descreve o método (da análise da evolução do CO₂) de teste padrão para determinar a biodegradabilidade aeróbia final e desintegração dos plásticos sob condições controladas de compostagem (Baruah, 2011).

- **em ambientes naturais**

EN 17033 – norma que descreve os requisitos para os plásticos serem considerados degradáveis no solo aeróbiamente. Adaptado das EN13432 e EN14995 para filme mulch/tela biodegradáveis de uso agrícola. O produto deve ser $\geq 90\%$ compostável num prazo de 2 anos, à temperatura ambiente (European Bioplastics, 2016a).

ASTM D5988 – norma que descreve o método de teste padrão para determinar a capacidade de biodegradação (aeróbia) de plásticos (ou resíduos plásticos após compostagem) no solo (Baruah, 2011).

ASTM D7081 – norma das especificações de plásticos biodegradáveis não flutuantes em ambiente marinho. Esta norma já não existe, mas serviu como diretriz para a Vinçotte desenvolver um esquema de certificação em que exige que o produto seja $\geq 90\%$ compostável num prazo de 6 meses (European Bioplastics, 2016a).

ASTM D6691 – norma que descreve o método de teste padrão para determinar a capacidade de biodegradação (aeróbia) de plásticos em ambiente marinho (European Bioplastics, 2016a).

ISO 16221 – norma de orientação para a determinação da biodegradabilidade em ambiente marinho (Baruah, 2011).

ASTM D6340 – norma que especifica o método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbia de plásticos radiomarcados em ambiente marinho ou compostagem (Baruah, 2011).

- *Standards* dos biopolímeros (European Bioplastics, 2016a)
 - **Origem biológica ou origem renovável**

CEN/TS 16137:2011, ASTM D6866 ou EN 16640 – norma que especifica o método de cálculo – carbono-14 – para determinar o teor/conteúdo de carbono renovável (ou carbono de origem biológica) em monómeros e polímeros plásticos. O rótulo desta certificação é dado pela DIN CERTCO e TÜV Austria Belgium (European Bioplastics, 2019b).

- **Gestão ambiental na análise de ciclo de vida**

ISO 14040:2006 (especificações em EN 16760) e ISO 14044:2006 – normas focadas na descrição dos princípios da ACV dos produtos (princípios e estrutura e requisitos e diretrizes, respectivamente) (European Bioplastics, 2016a).

- **Sustentabilidade**

EN 16751 – norma que estabelece os critérios de sustentabilidade dos biopolímeros, contudo não é adequado para reivindicar a sustentabilidade dos produtos ou processos. Em alternativa, a ISCC PLUS, a RSB ou a REDcert podem fazê-lo com base nas disposições da Diretiva da UE 2009/28 / EC (European Bioplastics, 2016a).

- Outros *standards*
 - **Plásticos oxo-degradáveis**

ASTM D6954 – norma que alega confirmar a biodegradabilidade dos plásticos oxo-degradáveis sem fornecem critérios de aprovação ou reprovação (European Bioplastics, 2016a). Esta norma dá ao consumidor a ideia errada de que os plásticos oxo-fragmentáveis são biodegradáveis, quando na verdade não o são porque não atingem a taxa de degradação ou o conteúdo livre de resíduos especificado nos padrões ASTM D6400 (Lambert and Wagner, 2017a).

Existem muitas organizações de certificação e de inspeção de produtos e/ou processos tais como a DIN CERTCO (alemã), a Vinçotte (belga), a Biodegradable Products Institute (US), a Japan BioPlastics Association. O papel destas organizações é verificar as propriedades de biodegradabilidade e o conteúdo de carbono renovável dos bioplásticos. Esses processos são voluntários, seguem padrões definidos (*standards*) e permitem aos produtores a rotulagem dos seus produtos de acordo com as propriedades comprovadas (Geueke, 2014). Exemplos de entidades que emitem as normas/*standards* quer a nível nacional, quer a nível internacional incluem a Australian Standards (AS), a European Norms (EN), o Comité Europeu de Normalização ou *European Committee for Standardisation* (CEN), a American Society for Testing and Materials (ASTM) e a International Organization for Standardization (ISO) (European Bioplastics, 2016a; Horvat and Krzan, n.d.).

3.6 Enquadramento Legal da UE

Em 2017 ainda não existia um quadro legislativo específico para todos os países da UE com o intuito de apoiar o uso de matérias-primas renováveis na manufatura de bioplásticos (European Bioplastics, 2017b). Atualmente já existem leis e propostas de leis que pretendem prever e reduzir o consumo de plásticos convencionais e rumar a uma gestão mais eficiente deste tipo de resíduos. A UE reconhece o potencial dos bioplásticos para promover uma economia circular e que estes contribuem para o alcance dos objetivos de reciclagem da UE (European Bioplastics, 2017b). Inúmeras instituições esperam que as leis e políticas sobre resíduos sejam cada vez mais amplas. A pressão legislativa e ambiental têm promovido a escolha do uso de biopolímeros por parte do consumidor e empresas (Bogaert and Coszach, 2000; Elnashar, 2011). A seguir encontram-se alguns regulamentos europeus e diretivas revistas/propostas que direta ou indiretamente contribuem para o desenvolvimento e crescimento dos biopolímeros no mercado:

Diretiva (UE) 2019/904 – diretiva sobre a redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente (Jurnal Oficial da União Europeia, 2019). Refere-se à redução do impacto ambiental de determinados produtos de plástico descartáveis e visa prevenir e reduzir o impacto que estes produtos geram no ambiente (Envira, 2019).

Em 2018 foi feita uma proposta de diretiva do parlamento europeu e do conselho relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente (European Commission, 2018b).

Regulamento (UE) n.º 10/2011 da Comissão – relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos (Jurnal Oficial da União Europeia, 2011). Todos os monómeros e aditivos usados na produção de bioplásticos devem ser listados no anexo I deste regulamento (Geueke, 2014).

Diretiva 2009/125/CE – diretiva do eco-design e é relativa à criação de um quadro para definir os requisitos de concepção ecológica dos produtos relacionados com o consumo de energia (Jornal Oficial da União Europeia, 2009).

Diretiva 2008/98/CE – diretiva quadro sobre resíduos da UE. Define uma hierarquia de resíduos em cinco etapas, classificando os tratamentos de resíduos com base na sua capacidade de economizar recursos. As revisões desta diretiva em 2015 e em 2018 (Jornal Oficial da União Europeia, 2018, 2015) vieram permitir que as embalagens biodegradáveis e compostáveis passassem a ser recolhidas juntamente com outros resíduos biológicos biodegradáveis e que fossem recicladas em sistemas de compostagem industrial ou digestão anaeróbia (European Bioplastics, 2017a; Jornal Oficial da União Europeia, 2008). Espera-se que, entre 2020 e 2030, a reciclagem e a reutilização de resíduos de embalagens plásticas atinjam os 60% (European Bioplastics, 2015a).

Diretiva 2007/42/CE – diretiva sobre as embalagens e resíduos de embalagens. Menciona materiais e objetos em película de celulose regenerada destinados a entrar em contacto com géneros alimentícios (Jornal Oficial da União Europeia, 2007). Esta diretiva reconhece que os biopolímeros ajudam a minimizar os impactos ambientais das embalagens de plástico e a reduzir a dependência da Europa do petróleo (European Bioplastics, 2018b).

Diretiva 1994/62/CE – define a reciclagem orgânica de embalagens e quais os requisitos essenciais para embalagens biodegradáveis e compostáveis (European Bioplastics, 2017a; Jornal Oficial da União Europeia, 1994).

3.7 Outros mecanismos de apoio

Além da certificação dos biopolímeros e dos plásticos biodegradáveis e da formulação de leis que visam a redução dos resíduos plásticos descartáveis e promovem uma melhor gestão dos resíduos, existem outros mecanismos importantes que contribuem para o desenvolvimento dos bioplásticos, tais como estratégias e programas de investigação e desenvolvimento (I&D), o apoio de associações, entre outros.

3.7.1 Estratégias e Programas

Atualmente existem diversos mecanismos de apoio governamental para apoiar a produção e uso de biopolímeros e a apoiar a biotecnologia industrial. Desde o apoio ao desenvolvimento e inovação, modificações na legislação, proibição ou a imposição de taxa sobre o uso de embalagens de plástico descartáveis, até à preferência nas compras públicas (Bastos, 2007). Mas são os incentivos e subsídios do órgão legislativo a principal força motriz da I&D de bioplásticos e da comercialização dos bioplásticos (Elnashar, 2011).

Na Europa estão em vigor várias estratégias e iniciativas políticas que são relevantes para o sucesso da indústria de bioplásticos entre as quais se destacam as seguintes: (European Bioplastics, 2017b)

- Europa 2020: estratégia da UE que visa garantir a sua recuperação económica até 2020. Constitui um quadro de referência às políticas europeias e nacionais devidamente articuladas, no sentido de promover o crescimento económico e a criação do emprego. (agência para o desenvolvimento e coesão, n.d.; Eur-lex, 2017).
- Eficiência dos Recursos: faz parte da estratégia Europa 2020 e apoia o crescimento sustentável da UE através de uma economia eficiente em termos de recursos e de baixo carbono. “O Roteiro para uma Europa eficiente em termos de recursos descreve as mudanças estruturais e tecnológicas necessárias até 2050, incluindo marcos a serem alcançados até 2020”. (European Commission, 2019b). Esta estratégia está relacionada com a iniciativa “rumo à economia circular” pois estabelece medidas que permitem uma gestão dos recursos mais eficiente, incluindo a transformação/relocação dos resíduos em recursos (reduzindo a extração de recursos naturais para síntese de novos produtos e minimizando os resíduos), permitindo a transição de uma economia linear para uma economia circular.
- *Lead Markets Initiative (LMI)* ou Iniciativa de mercados Líder: iniciativa lançada pela CE em 2008, identificando mercados (de bens e serviços) emergentes promissores, levantando obstáculos que possam impedir a sua inovação. Um desses mercados inclui produtos de base biológica (European Commission, 2016).
- *Key Enabling Technologies (KETs)*: faz parte do programa Horizonte 2020 e inclui “investimentos e tecnologias que permitirão às indústrias europeias manter a competitividade e capitalizar em novos mercados”. A biotecnologia, os materiais avançados e o desenvolvimento sustentável são três dos KETs fundamentais ao desenvolvimento de biopolímeros e de processos mais limpos e de baixo consumo energético (European Commission, n.d.).
- *Bioeconomy Strategy*: estratégia europeia que tem por objetivo “pavimentar o caminho para uma sociedade mais inovadora, eficiente em termos de recursos e competitiva, que reconcilie a segurança alimentar com o uso sustentável de recursos renováveis para fins industriais, garantindo a proteção ambiental. O 1º objetivo inclui transformar resíduos orgânicos e restos de alimentos em produtos de base biológica, implantando biorrefinarias em pequena escala, ajudando os agricultores a diversificar as suas fontes de receita (...), enquanto alcançam as metas da economia circular. O 2º objetivo diz respeito à gestão dos recursos naturais de forma sustentável. O 3º objetivo pretende reduzir a dependência de recursos não renováveis e insustentáveis a fim de atingir as metas de energia e das alterações climáticas da UE. O 4º objetivo é sobre mitigação e adaptação às alterações climáticas através de uma bioeconomia sustentável e circular e o 5º objetivo é fortalecer a competitividade europeia e criar empregos, fornecendo estruturas para desenvolver e implantar inovações e promover o desenvolvimento de mercados para produtos de base biológica” (European Commission, 2018c).

- *Circular Economy Package*: em 2015 a CE apresentou um “pacote” para a economia circular que continha um plano de ação para os próximos anos, bem como quatro propostas legislativas sobre resíduos a serem cumpridas até 2030 (Bourguignon, 2016). Em 2018 surgiu outro “pacote”/estratégia que estabelece as bases para uma nova economia do plástico. Este pacote exige que os produtos plásticos produzidos respeitem plenamente as necessidades de reutilização, reparação e reciclagem e que sejam desenvolvidos e promovidos plásticos mais sustentáveis (Comissão Europeia, 2018).

3.7.2 Apoio de associações

A European Bioplastics representa os interesses da indústria de bioplásticos (ao longo de toda a cadeia de valor) na Europa, ajudando a estabelecer colaborações com formuladores de políticas da UE. Apoia todos os esforços para fortalecer as atividades de I&D e facilitar a introdução no mercado de bioplásticos. A European Bioplastics “serve como parceiro de conhecimento e rede de negócios para empresas, especialistas e todos os grupos de partes interessadas relevantes da indústria de bioplásticos. A sua tarefa principal é conscientizar e informar os formuladores de políticas, marcas, empresas, consumidores, meios de comunicação social e o público interessado sobre as propriedades, benefícios e potenciais dos bioplásticos para uma sociedade sustentável”. (European Bioplastics, 2018c, 2017b).

A Bonsucro ou *Better Sugar Cane* é uma associação sem fins lucrativos que surgiu em 2008 com o propósito de reduzir os impactos ambientais e sociais do cultivo da cana-de-açúcar, através de padrões/standards de sustentabilidade e da certificação de produtos à base de cana-de-açúcar (Bonsucro, 2019; controlunion, n.d.).

3.7.3 Eco-design e o Design Verde

O eco-design é uma metodologia que tem por objetivo prever os impactos ambientais do produto ainda na fase de desenvolvimento do projeto. A avaliação é feita com base nos princípios do eco-design que possibilitam a geração de impacto ambiental mínimo, desde a extração das matérias primas até o fim de vida do produto (D'Ávila et al., 2019; Diehl and Crul, 2008; Li, 2015). Já o design verde é útil na fase de projeto dos polímeros (sustentáveis) pois permite avaliar os impactos ambientais do produto, recorrendo aos princípios do design verde (ex.: princípios da química verde ou princípios da engenharia verde) (TABONE et al., 2010). É adotado como uma matriz preventiva para identificar pontos de alavancagem para os processos (Kishna et al., 2017).

Ambos são ferramentas de gestão ambiental centradas na fase de concepção dos produtos e dos respectivos processos de produção, distribuição e utilização. O seu objectivo é projetar ambientes, desenvolver produtos e executar serviços que de alguma maneira irão reduzir o uso dos

recursos não renováveis ou ainda minimizar o impacto ambiental dos mesmos durante seu ciclo de vida (Cruz, 2016).

Para que a gestão dos resíduos seja mais eficiente é importante que haja implementação de um quadro político europeu que garanta igual acesso aos recursos de base biológica, que crie medidas para facilitar a entrada no mercado de produtos de base biológica e que dê primazia aos plásticos compostáveis (European Bioplastics, 2018c).

4. Discussão

4.1 Vantagens e Oportunidades

Os biopolímeros possuem inúmeras vantagens face aos plásticos à base de petroquímicos. O facto da sua matéria-prima ser derivada de recursos renováveis e não de petroquímicos, apresenta as seguintes principais vantagens:

- o produto final, no fim-de-vida, é mais rapidamente degradado, o que o torna menos propenso a formar depósitos em ambientes naturais;
- o produto final, ao degradar-se, não origina resíduos tóxicos aos organismos vivos, o que o torna menos danoso quando ingerido por organismos vivos (Middleton and Tipton, 2000);
- há maior recuperação de materiais (biomassa) no fim do ciclo de vida do produto, quer em ambientes naturais, quer em ambientes controlados (European Bioplastics, 2016b, 2015d);
- a matéria-prima é mais sustentável, quer do ponto de vista ambiental, pois não contribui para as questões ambientais relacionadas com o uso de combustíveis fósseis, quer do ponto de vista económico e social;
- a abundância e disponibilidade de biomassa, principalmente de matéria-prima de 2^a geração (European Bioplastics, 2019a), além de apresentar custos mais reduzidos face à matéria-prima de 1^a geração (Bassas, 2018; Tokiwa et al., 2009), não compete com a agricultura para produção de alimentos ou com a agricultura de biocombustíveis (Chen et al., 2016; Gana and Smith, 2007; Repo et al., 2012) e constituem uma fonte significativa de receita para o sector agrícola (Casale, 2011);
- restabelecimento do ciclo do carbono, ao optar por polímeros de base biológica. O uso de matéria-prima fóssil para síntese de plásticos implica um passo adicional (transformação de biomassa em petroquímicos) bastante lento face aos biopolímeros desequilibrando o ciclo de carbono e contribuindo para o aumento do efeito de estufa. Enquanto que a síntese de petroquímicos é um processo natural que demora milhões de anos, a síntese de biopolímeros demora apenas alguns meses (Kijchavengkul and Auras, 2008).

Empresas de bioplásticos como a Novamont (empresa com origem em Itália, produtora de polímeros à base de amido), criaram o seu próprio modelo de bioeconomia, rumando cada vez mais para uma maior sustentabilidade. As suas biorrefinarias estão integradas no território. Foram implantadas em áreas desindustrializadas e interconectadas às cadeias produtivas agrícolas. Possui uma tecnologia de alto valor agregado e de baixo impacto ambiental e o conhecimento químico é aplicado na agricultura, permitindo-lhes fazer uso mais eficiente e sustentável dos recursos. Hoje, estas empresas contribuem para as comunidades locais, criando postos de trabalho, com formação multidisciplinar, permitindo uma maior qualidade e produtividade. Possuem fortes parcerias com o sector agrícola, com o comércio de retalho organizado, com as empresas de consumo final, com o mundo universitário e de pesquisa e com acionista e autoridades locais. Estes acordos e parcerias proporcionam um maior acompanhamento e apoio na introdução de bioproductos no mercado,

disseminação do conhecimento de boas práticas na agricultura, crescimento da cadeia de produção, divulgação de práticas de consumo sustentáveis e contribuição para o traçado de objetivos cada vez mais sustentáveis (Novamont, 2017). Contudo, a produção de biopolímeros ainda não recebeu a atenção política necessária para os bioquímicos começarem a substituir os petroquímicos. Esta seria uma excelente oportunidade para os governos cumprirem as suas metas no que diz respeito aos padrões de produção sustentáveis (Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) número 12) e às emissões de GEE e às alterações climáticas (ODS número 13) (OECD, 2014). Principalmente no caso dos plásticos à base de CO₂ (ex.: PLA e PHA), que além de serem baseados em matéria-prima praticamente inesgotável, resultam da valorização de emissões de CO₂ (conseguindo restabelecer o ciclo de carbono de forma mais eficiente que os atuais biopolímeros e reintegram os resíduos na cadeia logística), contribuindo para o objetivo da Europa para o desenvolvimento de uma economia circular (European Bioplastics, 2017b; Ghinea et al., 2016).

Alguns biopolímeros, como o PEF, são sintetizados com base no *know-how* tecnológico já existente dos plásticos convencionais. As indústrias dos biopolímeros, algumas também indústrias dos plásticos (grandes empresas multinacionais), adequam a produção dos biopolímeros aos recursos financeiros e organizacionais dos plásticos existentes (Crank et al., 2005).

Apesar dos plásticos biodegradáveis não serem uma solução para redução de depósitos de resíduos plásticos já existentes no solo e nos oceanos, a sua capacidade de biodegradação pode vir a ser muito útil em produtos cujas aplicações exigem um tempo de vida útil mais curto (fins agrícolas, embalagens e outros produtos rapidamente descartáveis) e que têm vindo a contribuir para uma crescente acumulação de resíduos em ambientes naturais (Odegard et al., 2017). De futuro, os plásticos biodegradáveis podem vir a ser bons substitutos dos plásticos convencionais não biodegradáveis (Van den Oever et al., 2017).

4.2 Problemas e Desafios

Os biopolímeros à base de amido são conhecidos por permitirem reduções nos GEE e no uso de energia não renovável mas, devido à sua elevada biodegradabilidade, têm maior potencial de eutrofização e acidificação em comparação aos plásticos petroquímicos comuns, contaminando os locais onde se degradam (solo ou corpos de água). A acidificação e a eutrofização acrescidas devem-se ao uso excessivo de fertilizantes na produção industrial de matéria-prima de primeira geração, contaminando o solo, rios e aquíferos com nitratos e fosfatos (Broeren et al., 2017; Hottle et al., 2013). Outras fontes acrescentam que o uso de fertilizantes contribui para a depleção do ozono estratosférico, fenômeno derivado das emissões de óxido nitroso e que o uso de pesticidas na cultura são tóxicos para os ecossistemas terrestres e aquáticos adjacentes. Outros problemas ambientais relevantes a ter em conta são o potencial uso excessivo de água potável para rega, a erosão e empobrecimento do solo derivados da agricultura intensiva e as emissões de GEE emitidas pelas máquinas agrícolas (Gironi and Piemonte, 2011b; Hottle et al., 2013; Weiss et al., 2012). Além destes,

existem outros impactes ambientais negativos por descobrir, principalmente relativos à disposição final em meios não controlados. Adicionalmente, as condições em que os testes de biodegradabilidade foram submetidos, não cobrem todas as condições de ambientes naturais possíveis (Ritchie, 2018).

Atualmente a indústria dos bioplásticos faz uso, maioritariamente, de matéria-prima de primeira geração – polissacarídeos de elevado rendimento energético. A fim de evitar os problemas associados ao uso deste recurso, é essencial optar por matérias-primas de segunda e terceira geração. Para que tal aconteça é preciso que a indústria tenha um enorme desenvolvimento biotecnológico e faça um *redesign* das infraestruturas já existentes, adaptados ao uso destas matérias-primas (Van den Oever et al., 2017). Se as técnicas se tornarem viáveis, o preço da matéria-prima dos biopolímeros irá baixar de tal forma que competirá com os preços dos petroquímicos (Elnashar, 2011).

A maioria dos polímeros biodegradáveis ainda não é amplamente utilizada devido a algumas limitações como o custo elevado derivado da tecnologia necessária e mão-de-obra qualificada (ex.: PLA e PHAs), propriedades mecânicas inferiores (ex.: PLA e polímeros à base de soja) e menor resistência ambiental e química (ex.: polímeros à base de amido). Limitações essas que comprometem a participação destes polímeros no mercado dos bioplásticos (Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Markets and Markets, 2019). Um dos maiores problemas dos biopolímeros remete para o seu uso como embalagens alimentares. As suas propriedades de barreira ainda não são eficazes como as dos plásticos convencionais, provocando alteração do sabor e da preservação dos alimentos (Roman, 2013). Adicionalmente, a rápida e fácil biodegradação pode se tornar um problema quando a aplicação exige um tempo de vida útil mais prolongado. A solução encontrada para fazer face a estes obstáculos é combinar esses biopolímeros biodegradáveis de alto custo com polímeros com melhores propriedades mecânicas, mas de baixo custo (Thakur et al., 2018a).

Tal como as fibras sintéticas derivadas de petroquímicos, também algumas fibras naturais como o rayon constituem uma porção significativa de microplásticos encontradas nos oceanos, na sua maioria, provenientes das descargas de águas residuais, mesmo quando sujeitas a tratamento. Apesar de serem fibras de origem natural e serem facilmente fragmentáveis, estes polímeros são insolúveis na água, o que faz com que se formem depósitos de partículas destes biopolímeros no meio ambiente (Niaounakis, 2017). Excluindo os polímeros à base de amido, os biopolímeros têm uma elevada degradabilidade no solo e em sistemas de compostagem, e uma baixa degradabilidade em sistemas aquáticos (Castell et al., 2016).

Os plásticos biodegradáveis são materiais projetados para se degradarem em condições ambientais ou em instalações municipais ou industriais de tratamento de resíduos biológicos (Gouda et al., 2012). Contudo, a maioria dos polímeros biodegradáveis só têm eficiência de degradação máxima quando se encontram em ambientes controlados, tais como digestores anaeróbios ou compostagem

industrial (Cho et al., 2011; Emadian et al., 2017). E ainda hoje não existem muitas instalações de compostagem específicas para bioplásticos (Álvarez-Chávez et al., 2012; Byun and Kim, 2014). Tanto a incineração, como o aterro sanitário, são as formas de descarte menos desejadas quando a tecnologia e os processos usados não são controlados, gerando emissões de GEE e subprodutos tóxicos (Geyer et al., 2017). Por vezes estes destinos são inevitáveis devido ao reduzido número ou à falta de infraestruturas de compostagem ou reciclagem adequadas aos bioplásticos (Ahmed et al., 2018).

A eficiência de degradação dos plásticos no meio ambiente é influenciada pelos aditivos incorporados nos polímeros, a fim de melhorar as suas propriedades. Se os aditivos não forem biodegradáveis, irão conferir menor eficiência de biodegradação ao polímero (Gewert et al., 2015; Vieira et al., 2011). Se se degradarem parcialmente, formam subprodutos tóxicos. Caso os aditivos sejam derivados de petroquímicos, tornam o polímero menos passível de se biodegradar, tóxico e não renovável (Deanin, 1975).

A capacidade de produção global atual dos bioplásticos ainda é pouco significativa quando comparada com a capacidade de produção dos plásticos convencionais e está muito aquém da capacidade prevista pelos estudos de mercado da Nova Institut (European Bioplastics, 2018c). As possíveis causas deste insucesso serão a incapacidade de produção de bioplásticos em grande escala, principalmente dos biopolímeros (European Bioplastics, 2018c). Derivado não só da falta de apoio financeiro a esta indústria para o reajuste dos processos produtivos, bem como pelo facto de os bioplásticos ainda não serem economicamente competitivos para justificar a sua produção em massa (Carrola, 2019). Para fazer face a este problema é preciso desenvolver os processos de conversão de biomassa em polímeros em larga escala (Elnashar, 2011).

Apesar dos bioplásticos terem menor contribuição de emissões de GEE e requererem menos energia para a sua síntese do que os plásticos convencionais (Wolf et al., 2005), a indústria de alguns plásticos convencionais (ex.: PET) tem vindo a optimizar a tecnologia para ser igualmente competitiva nestes aspectos ecológicos. Alguns destes plásticos convencionais já são reciclados várias vezes e reutilizados numa ampla gama de aplicações. Esta situação faz com que as emissões de GEE sejam cada vez menores e hajam menores gastos de energia associados ao seu ciclo de vida (Roman, 2013).

Com o aumento da produção e consumo de polímeros biodegradáveis no mercado, é necessário determinar a melhor opção de disposição final dos resíduos de polímeros biodegradáveis. Tecnologias de pré-tratamento, como tratamento térmico, enzimático, ultrassônico e aplicação de microrganismos adaptados, devem ser combinadas com compostagem, a fim de reduzir o volume de resíduos (Cho et al., 2011).

Devido ao baixo volume de resíduos de biopolímeros, estes têm sido tratados em instalações de reciclagem convencionais e não em instalações de reciclagem próprias. Uma vez que as instalações convencionais não foram projetadas para acomodar este tipo de polímeros, existe um risco a curto prazo de contaminação dos resíduos triados. De futuro serão necessárias instalações dedicadas à reciclagem de bioplásticos (Casale, 2011).

4.3 Apreciação Crítica

Segundo a equação do impacto ambiental (Eq. 3), existem três formas de combater a depleção de recursos (petroquímicos) e/ou a acumulação de resíduos plásticos no meio ambiente: 1) reduzir o tamanho da população, o que parece um cenário pouco provável, visto que atualmente a população mundial é de 7736 milhões e estima-se que em 2030 será de 8500 milhões (UN News, 2015; worldometers, 2019); 2) reduzir a afluência ou nível de consumo da população, principalmente dos países mais desenvolvidos (Jambeck et al., 2015). Tal seria possível através de políticas, campanhas, incentivos e melhoria da qualidade dos produtos; 3) melhoraria na eficiência da tecnologia existente, principalmente na conversão de recursos em produtos e inovar a tecnologia transformadora/processadora de resíduos em matéria-prima para síntese de novos produtos.

$$\text{Impacto} = \text{População} \times \text{Afluência} \times \text{Tecnologia}$$

Eq. 3

Infelizmente, como se viu nos subcapítulos anteriores, a mudança através da tecnologia ainda não é 100% viável e demora tempo a ser alcançada. Os bioplásticos (0,6% da produção global anual de plásticos) e a reciclagem (fim-de-vida de 16% dos resíduos plásticos) podem ser parte da solução dos resíduos plásticos, mas se a população não reduzir o nível de consumo de produtos plásticos, principalmente das embalagens descartáveis, os resíduos plásticos irão continuar a acumular-se. Outro aspecto relevante é que, embora a tecnologia dos bioplásticos seja mais eficiente energeticamente, contribua com menos emissões de GEE, tenha menor desperdício de recursos e faça proveito de resíduos, ela não deixa de causar impactes negativos para o meio ambiente.

A opção de evitar uso dos plásticos deve ser promovida sempre que possível, tal como a hierarquia da gestão de resíduos sugere, dando-se primazia ao “evitar e reduzir” a geração de resíduos. A “prevenção, minimização e reutilização” pode ser conseguida pelo melhoria e uso de processos (reciclagem) e materiais que minimizam o uso de recursos, principalmente de petróleo ou matéria-prima de 1^a geração, e maximizam o desempenho dos produtos (European Bioplastics, 2017a). Em aplicações onde tal não seja possível, então os polímeros biodegradáveis podem ser considerados boas alternativas aos plásticos com fim-de-vida útil curto, como é o caso das embalagens, têxteis ou de filmes agrícolas. Os biopolímeros não biodegradáveis, por serem mais resistentes, física e mecanicamente, podem ser boas alternativas aos plásticos que exigem longa duração e maior resistência, como a indústria de construção, automóvel ou revestimentos.

Ainda assim, muitos dos estudos feitos sobre a viabilidade dos biopolímeros mostram que estes ainda não estão aptos para substituir os plásticos convencionais eficazmente e de forma tão eficiente. As propriedades físico-químicas dos biopolímeros ainda estão muito aquém das propriedades dos plásticos derivados de petroquímicos. Sendo que para os acompanhar, ou necessitam de aditivos, ou são misturados com outros polímeros com melhores propriedades. Em ambas as situações, acaba por se diminuir a eficiência de biodegradabilidade e/ou o teor de carbono renovável do biopolímero. Tem sido mais fácil para a indústria dos bioplásticos, optar por polímeros parcialmente biológicos ou petroquímicos biodegradáveis, pois além de ser uma ciência que já dominam há alguns anos, as infraestruturas de síntese e de descarte são praticamente idênticas e o preço da matéria-prima é mais acessível. Esta parece-me uma solução (transitória) com custos mais reduzidos e com menos impactos negativos do que os plásticos convencionais ou biopolímeros, enquanto a indústria dos biopolímeros ainda está por se descobrir.

A maioria dos desperdícios de alimentos nos dias de hoje (> 40%) têm ocorrido entre a fase de retalho e o consumo final (Gustavsson et al., 2011). Se as embalagens não tiverem as propriedades necessárias para conservar os alimentos, o desperdício de comida irá ser ainda maior, o que vai contra dois dos ODSs, acabar com a fome no mundo (ODS nº2) e assegurar o consumo sustentável e os padrões de produção (ODS nº 12).

Para além dos aspectos enunciados, importa salientar que ainda é necessário melhorar a eficiência de biodegradação dos bioplásticos, principalmente em meios não controlados e é necessário diminuir o consumo de energia nas fases de produção e de disposição final para melhorar a eficiência dos processos. Tentar, sempre que possível, que a energia consumida durante o ciclo de vida do produto seja de origem renovável e/ou que as infraestruturas de disposição final de resíduos e biorrefinarias sejam autossuficientes energeticamente.

Em suma, é necessário tomar mais medidas de mitigação do que de adaptação. Quanto mais se mitigar, menor será a necessidade de adaptação ou de lidar com as consequências nefastas da acumulação de resíduos plásticos. Mais cedo ou mais tarde, o ambiente atinge o seu equilíbrio. Infelizmente para os organismos vivos, esse equilíbrio tem sido atingido de forma rápida e drástica. Se a humanidade nada fizer para corrigir esse equilíbrio, que significa a sustentabilidade, os ecossistemas que hoje conhecemos irão desaparecer e as gerações vindouras poderão estar comprometidas.

5. Conclusão

Embora os sistemas de biotecnologia e os bioplásticos ainda estejam numa fase inicial do seu desenvolvimento, a procura por este tipo de plásticos tem sido cada vez maior, principalmente na indústria de embalagens (European Bioplastics, 2018c). A tendência de mercado para os próximos 5 anos é que continue a crescer, principalmente os biopolímeros não biodegradáveis que podem ser reciclados nos sistemas atuais (Byun and Kim, 2014). O crescimento nas vendas depende da expansão dos bioplásticos em bens de consumo e aplicações de engenharia (Casale, 2011). É fundamental que a indústria acompanhe esta procura, não só com mais infraestruturas de fabrico e de compostagem, como também da melhoria da capacidade de produção, e que a tecnologia seja capaz de fazer uso de matérias-primas alternativas. O envolvimento de empresas multinacionais detentoras de conhecimento e de recursos financeiros e organizacionais, são fulcrais na produção em massa de biopolímeros e no crescimento do mercado dos bioplásticos (Crank et al., 2005).

Os biopolímeros produzidos pelos processos biotecnológicos atuais ainda são mais dispendiosos do que os polímeros derivados de petroquímicos, especialmente os PHAs e o PLA, dos quais se espera um enorme crescimento de mercado. Para tornar os biopolímeros mais competitivos, do ponto de vista económico, face aos plásticos convencionais, é preciso olhar para os custos de produção, para os fatores de escala e para as restrições legislativas e ambientais. Para reduzir os custos de produção é preciso que os processos biotecnológicos tenham melhor relação custo-benefício que os processos químicos tradicionais, optar por matéria-prima apropriada (mais baratas e disponível) e que a localização da indústria seja próxima o suficiente dos produtores agrícolas e do mercado, a fim de reduzir os custos de transporte.

Apesar dos constrangimentos económicos apresentados pelos bioplásticos, têm sido as políticas ambientais fomentadas, a nova legislação, a certificação de produtos e a escolha do consumidor por produtos mais ecológicos, a contribuir para o crescimento mercado dos bioplásticos (Crank et al., 2005; Envira, 2019; European Bioplastics, 2016a).

A circulação dos bioplásticos está sujeita à autenticidade da nova tecnologia e à legitimidade das empresas que os produzem, vendem e promovem pois a tecnologia apropriada e empresas certificadas são mais facilmente reconhecidas pelos consumidores (Kishna et al., 2017; Thakur et al., 2018b). É fundamental continuar a explorar e adoptar mais materiais biológicos e/ou biodegradáveis e melhorar as propriedades daqueles que já existem, pois estes polímeros são apontados por alguns autores como sendo os melhores substitutos dos plásticos convencionais (Raza et al., 2018).

6. Bibliografia

- (Orr), I.G., Hadar, Y., Sivan, A., 2004. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65, 97–104.
- Abou-Zeid, D.M., Muller, R.J., Deckwer, W.D., 2001. Degradation of natural and synthetic polyesters under anaerobic conditions. *J. Biotechnol.* 86, 113–126.
- Adhikari, D., Mukai, M., Kubota, K., Kai, T., Kaneko, N., Araki, K.S., Kubo, M., 2016. Degradation of Bioplastics in Soil and Their Degradation Effects on Environmental Microorganisms. *J. Agric. Chem. Environ.* 05, 23–34.
- Aeschelmann, F., Carus, M., 2017. Bio-based Building Blocks and Polymers - Global Capacities and Trends 2016 – 2021.
- Aeschelmann, F., Carus, M., 2015a. 2nd edition: Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications—Status Quo and Trends Towards 2020. *Ind. Biotechnol.* 11, 154–159.
- Aeschelmann, F., Carus, M., 2015b. 3rd edition: Bio-based Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production and Applications – Status Quo and Trends towards 2020 (November 2015).
- agência para o desenvolvimento e coesão, n.d. Estratégia Europa 2020.
- Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F., Rasul, I., Shah, A.A., Noman, M., Hameed, A., Manzoor, N., Manzoor, I., Muhammad, S., 2018. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7287–7298.
- Akiyama, M., Tsuge, T., Doi, Y., 2003. Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 183–194.
- Alagirusamy, R., Das, A., 2011. Yarns: Production, processability and properties, in: Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications. Woodhead Publishing, pp. 29–61.
- Alshehrei, F., 2017. Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. *J. Appl. Environ. Microbiol.* 5, 8–19.
- Álvarez-Chávez, C.R., Edwards, S., Moure-Eraso, R., Geiser, K., 2012. Sustainability of bio-based plastics: General comparative analysis and recommendations for improvement. *J. Clean. Prod.* 23, 47–56.
- Anders, S.M., Stolta, 2002. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition.pdf. *Prog. Polym. Sci.* 27, 1123–1163.
- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605.
- Andrés-Guerrero, V., Zong, M., Ramsay, E., Rojas, B., Sarkhel, S., Gallego, B., De Hoz, R., Ramírez, A.I., Salazar, J.J., Triviño, A., Ramírez, J.M., Del Amo, E.M., Cameron, N., De-Las-Heras, B., Urtti, A., Mihov, G., Dias, A., Herrero-Vanrell, R., 2015. Novel biodegradable polyesteramide microspheres for controlled drug delivery in Ophthalmology. *J. Control. Release* 211, 105–117.
- Anstey, A., Muniyasamy, S., Reddy, M., Misra, M., 2014. Processability and Biodegradability Evaluation of Composites from Poly(butylene succinate) (PBS) Bioplastic and Biofuel Co-products from Ontario. *J. Polym. Environ.* 22, 209–218.
- APA, 2015. NOTA TÉCNICA- REQUISITOS DE MARCAÇÃO DOS SACOS DE PLÁSTICO LEVES.
- Arcos-Hernandez, M. V., Laycock, B., Pratt, S., Donose, B.C., Nikolić, M.A.L., Luckman, P., Werker, A., Lant, P.A., 2012. Biodegradation in a soil environment of activated sludge derived polyhydroxyalkanoate (PHBV). *Polym. Degrad. Stab.* 97, 2301–2312.
- Arikan, E.B., Ozsoy, H.D., 2014. Time to bioplastics. Akad. Platf.
- Arkema, 2019. reference document 2018: including the annual financial report.
- Arkena, n.d. Rilsan ® TMNO TLD. Long, Arkema New High Perform. Chain Polyam. 10.10.
- Ashby, M.F., 1999. Materials Selection in Mechanical Design, 2nd ed.
- Aswale, P., 2010. Studies on bio-degradation of polythene.
- Aswale, P., Ade, A., 2009. Effect of pH on biodegradation of polythene by Serretia marscence. *The Ecotech* 1, 152–153.
- Aswale, P., Ade, A., 2008. Assessment of the biodegradation of polythene. *Bioinfolet* 5, 239–245.
- avalon-industries, n.d.
- Balasubramanian, V., Natarajan, K., Hemambika, B., Ramesh, N., Sumathi, C.S., Kottaimuthu, R., Rajesh Kannan, V., 2010. High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. *Lett. Appl. Microbiol.* 51, 205–211.
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364, 1985–1998.
- Barrett, A., 2018a. Bioplastic Feedstock 1st, 2nd and 3rd Generations.
- Barrett, A., 2018b. The History and Most Important Innovations of Bioplastics.
- Baruah, S.D., 2011. BIODEGRADABLE POLYMER : THE PROMISES AND THE PROBLEMS. *Sci. Cult.* 77, 466–470.
- BASF, 2019. Chemical Recycling.
- BASF, Plastics Industry Association, 2019. Chemical Recycling.
- Bassas, M., 2018. Rediscovering Biopolymers, in: Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Production of Fuels and Chemicals. pp. 0–22.
- Bassas, M., E, R., Llorens, J., 2006. Poly (3-hydroxyalkanoate) produced from *Pseudomonas aeruginosa* 42A2 (NCBIM 40045): Effect of fatty acid nature as nutrient. *J. Non. Cryst. Solids* 352, 2243–2247.
- Bassas, M., Gonzalez, A., Micaux, F., 2015. Chemical Modification of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for the Preparation of Hybrid Biomaterials. *Chim. Int. J. Chem.* 69, 627–630.
- Bastarrachea, L., Dhawan, S., Sablani, S.S., Mah, J.H., Kang, D.H., Zhang, J., Tang, J., 2010. Biodegradable poly(Butylene adipate-co-terephthalate) films incorporated with nisin: Characterization and effectiveness against *Listeria innocua*. *J. Food Sci.* 75.
- Bastos, V.D., 2007. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. *Rev. do BNDes* 14, 201–234.
- Bátori, V., Ákesson, D., Zamani, A., Taherzadeh, M.J., Sárvári Horváth, I., 2018. Anaerobic degradation of bioplastics : A review. *Waste Manag.* 80, 406–413.
- Bayer, K., Jungbauer, A., 2001. Advances in biochemical engineering/biotechnology, Journal of Biotechnology. Springer.
- Bechthold, I., Bretz, K., Kabasci, S., Kopitzky, R., Springer, A., 2008. Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. *Chem. Eng. Technol.* 31, 647–654.
- Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M., 2015. Marine Anthropogenic Litter. Springer Open.
- Bhatia, A., Gupta, R.K., Bhattacharya, S.N., Choi, H.J., 2007. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly

- (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. *Korea Aust. Rheol. J.* 19, 125–131.
- Bikiaris, D.N., Papageorgiou, G.Z., Achilias, D.S., 2006. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 31–43.
- Bikiaris, D.N., Papageorgiou, G.Z., Papadimitriou, S.A., Karavas, E., Avgoustakis, K., 2009. Novel biodegradable polyester poly(propylene succinate): Synthesis and application in the preparation of solid dispersions and nanoparticles of a water-soluble drug. *AAPS PharmSciTech* 10, 138–146.
- Bioplastic News, 2019. Top Bioplastics Producers.
- Bioplastics Global Market 2018 Top Key Players, 2018. . Ind. Today.
- Bioplasticsnews, 2019. Bioplastics Feedstock.
- Bireley, S., 2015. Polymer Chemistry.
- Bogaert, J., Coszach, P., 2000. Poly (lactic acids): A potential solution to plastic waste dilemma. *Macromol. Symp.* 153, 287–303.
- Bonsucro, 2019. About Bonsucro.
- Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L., 2009. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog. Polym. Sci.* 34, 125–155.
- Bourguignon, D., 2016. Closing the loop New circular economy package 9.
- Boustead, I., n.d. Eco-profiles of plastics and related intermediates (about 55 products). Prepared for the Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME).
- Boyandin, A.N., Prudnikova, S. V., Karpov, V.A., Ivonin, V.N., Đđđ, N.L., Nguyễn, T.H., Lê, T.M.H., Filichev, N.L., Levin, A.L., Filipenko, M.L., Volova, T.G., Gitelson, I.I., 2013. Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates in tropical soils. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 83, 77–84.
- British Plastic Federation, 2019. Oil Consumption.
- Brito, G.F., Agrawal, P., Araújo, E.M., Mélo, T.J.A., 2011. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.
- Broeren, M.L.M.M., Kuling, L., Worrell, E., Shen, L., 2017. Environmental impact assessment of six starch plastics focusing on wastewater-derived starch and additives. "Resources, Conserv. Recycl." 127, 246–255.
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9175–9179.
- Bubacz, M., Goldsberry, A., 2014. Bioplastics Made from Industrial Food Wastes, 2014 ASEE Southeast Section Conference Bioplastics.
- Byun, Y., Kim, Y.T., 2014. Utilization of Bioplastics for Food Packaging Industry, in: Innovations in Food Packaging. Elsevier Ltd, pp. 369–390.
- Calabia, B.P., Tokiwa, Y., 2006. A novel PHB depolymerase from a thermophilic *Streptomyces* sp. *Biotechnol. Lett.* 28, 383–388.
- Calegari, E.P., Oliveira, B.F. de, 2016. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. *Sustentabilidade em Debate* 7, 140–155.
- Callister, W.D., 2002. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução, 5th ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Carrola, A., 2019. Conferência "VIVE(R) COM MENOS PLÁSTICO".
- Carus, M., 2019. Bio-based Building Blocks and Polymers Global Capacities and Trends 2018–2023.
- Carus, M., Dammer, L., 2013. Food or non-food: Which agricultural feedstocks are best for industrial uses? *Ind. Biotechnol.* 9, 171–176.
- Casale, A., 2011. Biopolymers: market potential and challenging research. *JEC Mag.* 39, 38–40.
- Castell, O., Badia, J.D., Kittikorn, T., Stromberg, E., Ek, M., Karlsson, S., Greus, A., 2016. Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 132, 87–96.
- Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., Auras, R., 2016. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107, 333–366.
- Chatterjee, S., Roy, B., Roy, D., Banerjee, R., 2010. Enzyme-mediated biodegradation of heat treated commercial polyethylene by Staphylococcal species. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 195–200.
- ChemBK, n.d. CAS Database.
- chemical book, n.d.
- Chemical, M., 2019. Plant-Derived, Biodegradable Plastic BioPBS.
- Chemical Retrieval on the Web, 2019a. BIODEGRADABLE POLYESTERS (BIOBASED) ALIPHATIC POLYESTERS.
- Chemical Retrieval on the Web, 2019b. Polymer Properties Database.
- Chemical Retrieval on the Web, 2019c. POLYOLEFINS (POLYALKENES).
- Chemical Retrieval on the Web, 2019d. Polyurethanes.
- Chemical Retrieval on the Web, 2019e. POLYAMIDES (POLYLACTAMS, POLYPHTHALAMIDES AND POLYARAMIDS).
- Chemical Retrieval on the Web, 2019f. Biodegradable Bioplastics.
- Chemistry LibreTexts, 2019. 5.1: Starch and Cellulose.
- Chen, F., Dai, H., Dong, X., Yang, J., Zhong, M., 2011. Physical Properties of Lignin-Based Polypropylene Blends. *Polym. Compos.* 32, 1019–1025.
- Chen, J., 2015. Synthetic Textile Fibers: Regenerated Cellulose Fibers, in: Sinclair, R. (Ed.), Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology. pp. 79–95.
- Chen, L., Pelton, R.E.O., Smith, T.M., 2016. Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate (PET) bottles. *J. Clean. Prod.* 137, 667–676.
- Chinaglia, S., Tosin, M., Degli-innocenti, F., 2018. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. *Polym. Degrad. Stab.* 147, 237–244.
- Chivrac, F., Kadlecová, Z., Pollet, E., Avérous, L., 2006. Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: Elaboration, structural characterization and properties. *J. Polym. Environ.* 14, 393–401.
- Cho, H.S., Moon, H.S., Kim, M., Nam, K., Kim, J.Y., 2011. Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Manag.* 31, 475–480.
- Colmenares, J.C., Kuna, E., 2017. Photoactive Hybrid Catalysts Based on Natural and Synthetic Polymers : A Comparative Overview. *Molecules* 22, 1–16.
- Comissão Europeia, 2018. Uma Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular 20.
- controlunion, n.d. BONSUCRO – BETTER SUGARCANE INITIATIVE.
- Crank, M., Patel, M., Marscheider-Weidemann, F., Schleich, J., Hüsing, B., Angerer, G., 2005. Techno-economic Feasibility of

- Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe: (PRO-BIP); Final Report, Prepared for the Europeans Commission's Institute for Prospective Technological Studies (IPTS), Sevilla, Spain.
- Cruz, C., 2016. Design ecológico.
- D'Ávila, R., Alves, V., Seba, M., Silva, D., 2019. A Preservação do Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável 2.
- Danko, A.S., Luo, M., Bagwell, C.E., Brigmon, R.L., Freedman, D.L., 2004. Involvement of linear plasmids in aerobic biodegradation of vinyl chloride. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 6092–6097.
- de Guzman, D., 2010. Bioplastic development increases with new applications.
- Deanin, R.D., 1975. Additives in Plastic. *Environ. Health Perspect.* 11, 35–39.
- Debuissy, T., Pollet, E., Avérus, L., 2016. Synthesis of potentially biobased copolymers based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1,4- and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties. *Polymer* (Guildf). 99, 204–213.
- Dhandapani, S., Nayak, S.K., Mohanty, S., 2016. Analysis and evaluation of biobased polyester of PTT/PBAT blend: thermal, dynamic mechanical, interfacial bonding, and morphological properties. *Polym. Adv. Technol.* 27, 938–945.
- Diehl, J.C., Crul, M., 2008. Design for Sustainability (D4S): Manual and Tools for Developing Countries.
- Dinkel, F., Pohl, C., Ros, M., Waldeck, B., 1996. Ökobilanz stärkehaltiger Kunststoffe.
- EIA, 2019. Crude Oil Proved Reserves.
- EIA, 2018. World Primary Coal Production.
- EIA, n.d. Crude Oil Proved Reserves, Reserves Changes, and Production.
- EIA U.S. Energy Information Administration, 2019. How much oil is used to make plastic?
- Elashar, M., 2011. Biotechnology of Biopolymers, 1st ed. Biotechnology of Biopolymers. Intech Open Acces.
- Elsabee, M.Z., Abdou, E.S., 2013. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Mater. Sci. Eng. C* 33, 1819–1841.
- Emadian, S.M., Onay, T.T., Demirel, B., 2017. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Manag.* 59, 526–536.
- Enerdata, 2019. Global Energy Statistical Yearbook 2019: world coal trend over 1990 - 2018.
- Envira, 2019. Diretiva (EU) 2019/204 – Redução do impacto ambiental de determinados produtos de plástico.
- Equity Company Note, 2018. BIO-ON Turn off pollution. BANCA FINNAT 1–20.
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J., 2014. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* 9, 1–15.
- ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005. MATERIAIS POLIMÉRICOS.
- Estermann, R., 1998. Test von Säcken aus biologisch abbaubaren Werkstoffen für die Grünabfallsammlung. Study prepared by COMPOSTO for the Kompostforum Schweiz.
- Estermann, R., Schwarzwälder, B., Gysin, B., 2000. Life cycle assessment of Mater-Bi and EPS loose fills. Study prepared by COMPOSTO for Novamont, Novara, Italy.
- Eubeler, J.P., Bernhard, M., Zok, S., Knepper, T.P., Knepper, T.P., 2009. Environmental biodegradation of synthetic polymers I . Test methodologies and procedures 28, 1057–1072.
- Eur-lex, 2017. Europa 2020: a estratégia da União Europeia para o crescimento e o emprego.
- European Bioplastics, 2019a. Renewable feedstock.
- European Bioplastics, 2019b. Market drivers and development.
- European Bioplastics, 2019c. Market Data: Global production capacities of bioplastics in 2023 (by region).
- European Bioplastics, 2019d. Market Data: Share of material types in 2023.
- European Bioplastics, 2018a. Bioplastics market data 2018: Global production capacities of bioplastics 2018-2023.
- European Bioplastics, 2018b. EU waste legislation recognises benefits of bioplastics. Eur. Bioplastics e.V.
- European Bioplastics, 2018c. Bioplastics: Facts and figures.
- European Bioplastics, 2017a. Recycling and recovery: end-of-life options for bioplastics.
- European Bioplastics, 2017b. Faq on Bioplastics.
- European Bioplastics, 2017c. Biodegradable Plastics and the Circular Economy in Europe.
- European Bioplastics, 2017d. Bioplastics market data 2017: Global production capacities of bioplastics 2017-2022.
- European Bioplastics, 2017e. Bioplastic market data 2016: Global production capacities of bioplastics 2016 - 2021.
- European Bioplastics, 2016a. Bioplastics - Industry standards and labels, European-Bioplastics.
- European Bioplastics, 2016b. Biobased plastics – Fostering a resource efficient circular economy: benefits, feedstock types, sustainable sourcing, land use.
- European Bioplastics, 2015a. Fact sheet: Mechanical recycling.
- European Bioplastics, 2015b. Fact Sheet: anaerobic digestion.
- European Bioplastics, 2015c. EN13432 Certified Bioplastics Performance in Industrial Composting.
- European Bioplastics, 2015d. Fact Sheet: Energy Recovery.
- European Bioplastics, 2015e. Fact Sheet: Landfilling.
- European Commission, 2019a. EU Plastics Strategy.
- European Commission, 2019b. Resources Efficiency.
- European Commission, 2018a. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy.
- European Commission, 2018b. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment 1–33.
- European Commission, 2018c. A sustainable Bioeconomy for Europe: Strengthening the connection between economy, society and the environment.
- European Commission, 2017. Bioplastics: Sustainable materials for building a strong and circular European bioeconomy.
- European Commission, 2016. Lead Market Initiative (LMI).
- European Commission, 2011. PLASTIC WASTE IN THE ENVIRONMENT.
- European Commission, n.d. Key Enabling Technologies.
- FAO, 2019. FAOSTAT: forestry production and trade.
- FAO, 2018a. Crops - production quantity.
- FAO, 2018b. THE STATE OF WORLD FISHERIES AND AQUACULTURE 2018.
- FAO, 2013. Food waste harms climate, water, land and biodiversity: new FAO report.
- FAO, n.d. crops - yield 2000-2003.
- Florindo, T.J., Medeiros, G.I., Ruvirao, C.F., Costa, J.S., 2015. Avaliação do impacto do ciclo de vida: uma discussão metodológica 13, 211–219.
- Fonseca, A.C., Gil, M.H., Simões, P.N., 2014. Biodegradable poly(ester amide)s - A remarkable opportunity for the biomedical

- area: Review on the synthesis, characterization and applications. *Prog. Polym. Sci.* 39, 1291–1311.
- Franklin Associates, 2011. CRADLE-TO-GATE LIFE CYCLE INVENTORY OF NINE PLASTIC RESINS.
- Frias, J.P.G.L., Nash, R., 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Mar. Pollut. Bull.* 138, 145–147.
- Galactic, 2003. No Title.
- Gana, J., Smith, C.T., 2007. Co-benefits of utilizing logging residues for bioenergy production: The case for East Texas, USA. *Biomass and Bioenergy* 31, 623–630.
- Garg, S., Jana, A.K., 2007. Studies on the properties and characteristics of starch-LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. *Eur. Polym. J.* 43, 3976–3987.
- Gerngross, T.U., Slater, S.C., 2000. How Green are Green Plastics? *Sci. Am.* 37–41.
- GESAMP, 2015. Sources, fate and effects of MP in the marine environment. *J. Ser. GESAMP Reports Stud.* 90, 98.
- Geueke, B., 2014. Dossier – Bioplastics as food contact materials. *Food Packag. Forum*.
- Gewert, B., Plassmann, M.M., Macleod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* 17, 1513–1521.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, 25–29.
- Ghinea, L., Quadrelli, A., Mennicken, L., Wilmet, S., Khamliche, A. El, Jendrischik, M., Styring, P., Gürler, C., Stute, A., Read, A., Hills, C., Gimenez, M., Gresser, R., Dobrée, J., Pérez-Fortes, M., Tzimas, E., 2016. Carbon Capture Utilisation and Storage. *SETIS Mag.* January, 1–52.
- Gironi, F., Piemonte, V., 2011a. Life Cycle Assessment of Polylactic Acid and Polyethylene Terephthalate Bottles for Drinking Water. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 30, 925–932.
- Gironi, F., Piemonte, V., 2011b. Bioplastics and petroleum-based plastics: Strengths and weaknesses. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 33, 1949–1959.
- Glenn, G.M., Orts, W., Wood, D.F., Glenn, G.M., Orts, W., Imam, S., Chiou, B., Wood, D.F., 2014. Starch Plastic Packaging and Agriculture Applications, in: *Starch Polymers*. pp. 1–26.
- global carbon atlas, 2018. CO₂ emissions.
- Gohil, D., 2017. Plastic Processing.
- Gómez, E.F., Michel, F.C., 2013. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 2583–2591.
- Gouda, M.K., Swellam, A.E., Omar, S.H., 2012. Biodegradation of Synthetic Polyesters (BTA and PCL) with Natural Flora in Soil Burial and Pure Cultures under Ambient Temperature. *Res. J. Environ. Earth Sci.* 4, 325–333.
- Groot, W.J., Borén, T., 2010. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *Int. J. Life Cycle Assess.* 15, 970–984.
- Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P.A., Hall, P., 2017. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Sci. Total Environ.* 601–602, 1192–1207.
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Otterdijk, R. van, Meybeck, A., 2011. Global food losses and food waste.
- Hadad, D., Geresh, S., Sivan, A., 2005. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *J. Appl. Microbiol.* 98, 1093–1100.
- Harper, C., 2004. *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4th ed.
- Harper, C.A., Petrie, E.M., 2003. *Plastics Materials and Processes - a Concise Encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc.
- Herrera, R., Franco, L., Rodriguez-Galán, A., Puiggali, J., 2002. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 40, 4141–4157.
- Heyde, M., 1998. Ecological considerations on the use and production of biosynthetic and synthetic biodegradable polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 59, 3–6.
- Hidalgo, M., 2012. Generating Revenue And Economic Development From Waste Management. *Envirocities eMagazine* 40–45.
- Hoffendahl, C., Fontaine, G., Bourbigot, S., 2013. Flame retardancy of bio-based polyether-block-amide polymer (PEBAX). *Polym. Degrad. Stab.* 98, 1247–1255.
- Hoornweg, D., Bhada-Tata, P., Kennedy, C., 2013. Waste production must peak this century. *Nature* 502, 615–617.
- Horvat, P., Krzan, A., n.d. STANDARDIZATION AND CERTIFICATION OF BIOPLASTICS.
- Hottle, T.A., Bilec, M.M., Landis, A.E., 2013. Sustainability assessments of bio-based polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 1898–1907.
- Hou, P., Xu, Y., Taiebat, M., Lastoskie, C., Miller, S.A., Xu, M., 2018. Life cycle assessment of end-of-life treatments for plastic film waste. *J. Clean. Prod.* 201, 1052–1060.
- Howard, G.T., 2002. Biodegradation of polyurethane: a review. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 49, 245–252.
- Hu, H., Zhang, R., Wang, J., Ying, W. Bin, Zhu, J., 2018. Fully bio-based poly(propylene succinate-co-propylene furadicarboxylate) copolymers with proper mechanical, degradation and barrier properties for green packaging applications. *Eur. Polym. J.* 102, 101–110.
- Hu, Y., Daoud, W.A., Cheuk, K.K.L., Lin, C.S.K., 2016. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid). *Materials (Basel)*. 9.
- Hundertmark, T., Mayer, M., McNally, C., Simons, T.J., Witte, C., 2018. How plastics-waste recycling could transform the chemical industry 1–11.
- IFA, n.d. GESTIS Substance Database.
- IfBB, 2017. Biopolymers facts and statistics, Institute for Bioplastics and Biocomposites.
- Iles, A., Martin, A.N., 2013. Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. *J. Clean. Prod.* 45, 38–49.
- Index Mundi, n.d. Commodity Prices.
- Ishii, N., Inoue, Y., Shimada, K., Tezuka, Y., Mitomo, H., Kasuya, K., 2007. Fungal degradation of poly(ethylene succinate). *Polym. Degrad. Stab.* 92, 44–52.
- Jain, R., Tiwari, A., 2015. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 13, 1–5.
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T., Perryman, M., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* (80-.). 347, 768–771.
- Javadi, A., Pilla, S., Gong, S., Turng, L., n.d. Biobased and biodegradable PHBV-Based Polymer Blends and Biocomposites: Properties and Applications, in: *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. Scrivener, pp. 373–396.
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G.B.Y., Lonergan, G.T., 2003. Biodegradation by Composting of Surface Modified Starch and PVA Blended Films. *J. Polym. Environ.* 11, 49–56.

- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Lonergan, G., 2005. Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *J. Polym. Environ.* 13, 231–251.
- Jin, H.J., Lee, B.Y., Kim, M.N., Yoon, J.S., 2000. Properties and biodegradation of poly(ethylene adipate) and poly(butylene succinate) containing styrene glycol units. *Eur. Polym. J.* 36, 2693–2698.
- Johnston, B., Radecka, I., Hill, D., Chiellini, E., Ilieva, V.I., Sikorska, W., Musiol, M., Zięba, M., Marek, A.A., Keddie, D., Mendrek, B., Darbar, S., Adamus, G., Kowalczuk, M., 2018. The microbial production of Polyhydroxyalkanoates from Waste polystyrene fragments attained using oxidative degradation. *Polymers (Basel)*. 10, 1–22.
- Jones, R., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E., 2004. 12: Definitions of Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials (2003). *Pure Appl. Chem.* 76, 889–906.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2011. Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão 1–89.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2009. DIRECTIVA 2009/125/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. *J. Of. da União Eur.* 26.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2008. DIRECTIVA 2008/98/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO 3–30.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2007. DIRECTIVA 2007/42/CE DA COMISSÃO 71–82.
- Jornal Oficial da União Europeia, 1994. Diretiva 94/62/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. *Parl. Eur. Cons. da União Eur.* 10–23.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2019. DIRETIVA (UE) 2019/904 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO 1–19.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2018. Revisão da Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho 1–59.
- Jornal Oficial da União Europeia, 2015. Revisão da Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho 1–40.
- Julia, L., de Bie, F., 2016. SUSTAINABLE SOURCING OF FEEDSTOCKS.
- Kalakkunnath, S., Kalika, D., 2006. Dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics of poly(trimethylene terephthalate). *Polymer (Guildf)*. 47, 7085–7094.
- Kale, G., Auras, R., Singh, S.P., Narayan, R., 2007a. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polym. Test.* 26, 1049–1061.
- Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S.E., Singh, S.P., 2007b. Compostability of bioplastic packaging materials: An overview. *Macromol. Biosci.* 7, 255–277.
- Kantoviski, A.R., n.d. Materiais Poliméricos.
- Karamanologlou, M., Preziosi, R., Robson, G.D., 2017. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly (lactic acid): A review. *Polym. Degrad. Stab.* 137, 122–130.
- Kasirajan, S., Ngouajio, M., 2012. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: A review. *Agron. Sustain. Dev.* 32, 501–529.
- Kasuya, K.I., Takagi, K.I., Ishiwatari, S.I., Yoshida, Y., Doi, Y., 1998. Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. *Polym. Degrad. Stab.* 59, 327–332.
- Kathiresan, K., 2003. Polythene and plastic degrading microbes from mangrove soil. *Rev. Biol. Trop.* 51, 629–640.
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., Van Woerden, F., 2018. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.
- Kijchavengkul, T., Auras, R., 2008. Compostability of polymers. *Polym. Int.* 57, 793–804.
- Kishna, M., Negro, S., Hekkert, M.P., 2017. The role of alliances in creating legitimacy of sustainable technologies: A study on the field of bio-plastics. *J. Clean. Prod.* 155, 7–16.
- Kittur, F.S., Kumar, K.R., Tharanathan, R.N., 1998. Functional packaging properties of chitosan films. *Eur. Food Res. Technol.* 206, 44–47.
- Klein, R., 2011. Material Properties of Plastics, in: Laser Welding of Plastics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 3–69.
- Konduri, M., Narasu, M., Vivek, J., 2010. Synergistic effect of chemical and photo treatment on the rate of biodegradation of high density polyethylene by indigenous fungal isolates. *Int. J. Biotechnol. Biochem.* 6, 157–174.
- Koyama, N., Doi, Y., 1997. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid]. *Polymer (Guildf)*. 38, 1589–1593.
- Kubowicz, S., Booth, A.M., 2017. Biodegradability of Plastics: Challenges and Misconceptions. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3.
- Kumagai, Y., Doi, Y., 1992. Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxy butyrate) with poly(ϵ -caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate). *Polym. Degrad. Stab.* 36, 241–248.
- Lackner, M., 2017. Biopolymers, in: Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. pp. 1–20.
- Lackner, M., 2015. Bioplastics - Biobased plastics as renewable and/or biodegradable alternatives to petroplastics, in: Othmer, K. (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 6th Ed. pp. 1–41.
- Lai, S.M., Don, T.M., Huang, Y.C., 2006. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 2371–2379.
- Lambert, S., Sinclair, C., Boxall, A., 2014. Occurrence, Degradation, and Effect of Polymer-Based Materials in the Environment, in: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. pp. 1–53.
- Lambert, S., Wagner, M., 2017a. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. *Chem. Soc. Rev.* 46, 6855–6871.
- Lambert, S., Wagner, M., 2017b. Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?
- Lascano, D., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., Boronat, T., Montanes, N., 2019. Toughened poly (lactic acid)-PLA formulations by binary blends with poly(butylene succinate-co-adipate)-PBSA and their shape memory behaviour. *Materials (Basel)*. 12.
- Law, K.L., 2017. Plastics in the marine environment. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 9, 205–229.
- Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N., Brandt, N., 2010. Plastic waste management in the context of a European recycling society : Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. "Resources, Conserv. Recycl." 55, 246–259.
- Leblanc, R., 2019. An Overview of Polypropylene Recycling.
- LEPITREB, 2017. New Process for Biodegradable Plastics Production Using Sugar and CO₂.
- LEPITREB, 2016. Bio-based polyamides.
- Li, J., 2015. Ecodesign in Consumer Electronics: Past, Present, and Future. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 840–860.
- Lieger, M.F., Antorová, M.K., Rell, A.P., Ezanka, T.Ř., Otruba, J. V, 2005. Biodegradable Plastics from Renewable Sources. *Folia Microbiol. (Praha)*. 48, 27–44.
- Lopes, E., Filho, A.C., Estadual, U., Claros, D.M., Regulators, P.G., 2017. A química na produção vegetal.
- Macrotrends, 2019. Crude Oil Prices - 70 Year Historical Chart.
- Mansur, A.A.P., Mansur, H.S., 2007. Caracterização De Copolímeros Poli(Etileno- Co-Acetato De Vinila) Utilizados Em Argamassas Colantes. An. 9º Congr. Bras. Polímeros.
- Mark, J. (Ed.), 1999. Polymer Data Handbook. Oxford University Press, Inc.
- Markets and Markets, 2019. Biodegradable Plastics Market by Type (PLA, Starch Blends, Biodegradable Polyesters, PHA), End

- Use Industry (Packaging & Bags, Consumer Goods, Agriculture & Horticulture), and Region (APAC, Europe, North America, Rest of the World) - Global Forecast to 20. *Biodegrad. Plast. Mark.*
- Markets and Markets, 2018. Chitosan Market by Grade (Industrial, Food, and Pharmaceutical), Application (Water Treatment, Food & Beverages, Cosmetics, Medical & Pharmaceuticals, and Agrochemicals), and Region (Asia Pacific, North America, Europe, Row) - Global Forecast to 2022.
- Masayuki Shimao, 2001. Biodegradation of plastics. *Curr. Opin. Biotechnol.* 12, 242–247.
- Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pradet, T., Bayard, R., 2006. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 620–627.
- Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L., Thebo, A., 2015. Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use, in: *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World*. pp. 15–38.
- Matet, M., Heuzey, M.C., Pollet, E., Ajji, A., Avérous, L., 2013. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. *Carbohydr. Polym.* 95, 241–251.
- McKinlay, J.B., Vieille, C., Zeikus, J.G., 2007. Prospects for a bio-based succinate industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76, 727–740.
- Mendes, J.F., Paschoalin, R.T., Carmona, V.B., Sena, A.R., Marques, A.C.P.P., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C.C., Medeiros, E.S., Oliveira, J.E., Sena Neto, A.R., Marques, A.C.P.P., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C.C., Medeiros, E.S., Oliveira, J.E., 2016. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 137, 452–458.
- Merck, n.d. Products.
- Middleton, J.C., Tipton, A.J., 2000. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials* 21, 2335–2346.
- Mihai, M., Legros, N., Alemdar, A., 2014. Formulation-Properties Versatility of WoodFiber Biocomposites Based on Polylactide and Poly(lactide)/Thermoplastic Starch Blends. *Polym. Eng. Sci.* 1325–1340.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.* 276–277, 1–24.
- Mohee, R., Umarr, G.D.D., Mudhoo, A., Khadoo, P., 2008. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Manag.* 28, 1624–1629.
- Monvisade, P., Loungvanidprapa, P., 2007. Synthesis of poly(ethylene adipate) and poly(ethylene adipate-co-terephthalate) via ring-opening polymerization. *Eur. Polym. J.* 43, 3408–3414.
- Moore, C.J., 2008. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* 108, 131–139.
- Morschbacher, A., 2009. Bio-ethanol based ethylene. *Polym. Rev.* 49, 79–84.
- Mostafa, N.A., Tayeb, A.M., Farag, A.A., Abo-dief, H.M., Tayeb, A.M., 2018. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arab. J. Chem.* 11, 546–553.
- Muhamad, W.N.A.W., Othman, R., Shaharuddin, R.I., Hasni, M.S.I., 2015. Microorganism as plastic biodegradation agent towards sustainable environment. *Adv. Environ. Biol.* 9, 8–13.
- Nadu, T., 2010. Studies on the biodegradation of natural and synthetic polyethylene by *Pseudomonas* spp SONIL NANDA ; b SMITI SNIGDHA SAHU ; b , * JAYANTHI ABRAHAM. Online.
- Nair, L.S., Laurencin, C.T., 2007. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32, 762–798.
- Nakasaki, K., Akakura, N., Adachi, T., Akiyama, T., 1999. Use of wastewater sludge as a raw material for production of L-lactic acid. *Environ. Sci. Technol.* 33, 198–200.
- Nakasaki, K., Matsuura, H., Tanaka, H., Sakai, T., 2006. Synergy of two thermophiles enables decomposition of poly- ϵ -caprolactone under composting conditions. *FEMS Microbiol. Ecol.* 58, 373–383.
- Narancic, T., Verstichel, S., Chaganti, S.R., Morales-gamez, L., Kenny, S.T., Wilde, B. De, Padamati, R.B., Connor, K.E.O., 2018. Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. *Environ. Sci. Technol.* 52, 10441–10452.
- Narayan, R., 2011. Carbon footprint of bioplastics using biocarbon content analysis and life-cycle assessment. *Next-Generation Biopolym. Adv. Funct. Improv. Sustain.* 36, 716–721.
- National Library of Medicine, 2019a. TOXNET toxicology data network.
- National Library of Medicine, 2019b. PubChem.
- NH Department of Environmental Services, 2018. Decomposition rates of marine debris items.
- Niaounakis, M., 2019. Recycling of biopolymers – The patent perspective. *Eur. Polym. J.* 114, 464–475.
- Niaounakis, M., 2017. The Problem of Marine Plastic Debris, in: *Management of Marine Plastic Debris*. William Andrew Publishing, pp. 1–55.
- Niaounakis, M., 2013. Biopolymers: Reuse, Recycling and Disposal. Elsevier, Amsterdam.
- Nikolic, M., Djordjevic, J., 2001. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polym. Degrad. Stab.* 74, 263–270.
- Nova Institut, 2019. ways to use CO2 for polymers.
- Novamont, 2017. Sustainability Report.
- O'Brine, T., C.Thompson, R., 2010. Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 2279–2283.
- Odegard, I., Nusselder, S., Lindgreen, E., Bergsma, G., Graaff, L., 2017. Biobased Plastics in a Circular Economy.
- OECD, 2014. Biobased Chemicals and Bioplastics: Finding the Right Policy Balance.
- Oever, M. Van Den, Molenveld, K., Zee, M. Van Der, Bos, H., Van den Oever, M., Molenveld, K., Van der Zee, M., Bos, H., 2017. Bio-based and biodegradable plastics – Facts and Figures, Wageningen Food & Biobased Research.
- Omnexus, n.d. Polymer Properties.
- Omnexus, n.d. selection guide.
- Palanisamy, N., Ragunathan, R., Pandiyaraj, K.N., Muralidharan, V.S., 2011. Investigation on biodegradability of polyethylene by *Bacillus cereus* strain Ma-Su isolated from compost. *Int. Res. J. Microbiol.* 2, 292–302.
- Pang, F.J., He, C.J., Wang, Q.R., 2003. Preparation and Properties of Cellulose/Chitin Blend Fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 3430–3436.
- Papong, S., Malakul, P., Trungkavashirakun, R., Wenunun, P., Chom-in, T., Nithitanakul, M., Sarobol, E., 2014. Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective. *J. Clean. Prod.* 65, 539–550.
- Pastixportal, n.d. Plastics Classification.
- Patel, M., Bastioli, C., Marini, L., Würdinger, E., 2005. Life-cycle Assessment of Bio-based Polymers and Natural Fiber Composites. Biopolym. Online 59.

- Patel, M., Jochem, E., Marscheider-Weidemann, F., Radgen, P., von Thienen, N., 1999. C-STREAMS - Estimation of material, energy and CO₂ flows for model systems in the context of non-energy use, from a life cycle perspective.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P., 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.* 34, 641–678.
- Pivsa-Art, W., Pavasupree, S., O-Charoen, N., Insuan, U., Jailak, P., Pivsa-Art, S., 2011. Preparation of polymer blends between poly (L-lactic acid), poly (butylene succinate-co-adipate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) for blow film industrial application. *Energy Procedia* 9, 581–588.
- Plastemart.com, 2011. Bioplastic capacity to surpass one mln ton in 2011, global capacity to more than double till 2015.
- Plasticicker, 2019. Real Time Price List.
- Plastics Europe, 2017. Plastics – the Facts 2017.
- Plastics Europe, n.d. Market Data.
- Plastics Insight, 2017. Resin Prices.
- Prambauer, M., Wendeler, C., Weitzenböck, J., Burgstaller, C., 2019. Biodegradable geotextiles – An overview of existing and potential materials. *Geotext. Geomembranes* 47, 48–59.
- Pranamuda, H., 1996. Physical Properties and Biodegradability of Blends Containing Poly(ϵ -Caprolactone) and Tropical Starches. *J. Environ. Polym. Degrad.* 4, 1–7.
- Pranamuda, H., Tokiwa, Y., Tanaka, H., 1997. Polylactide degradation by an *Amycolatopsis* sp. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 1637–1640.
- Prieto, M.A., Eugenio, L.I.D., Galán, B., Luengo, J.M., Witholt, B., 2007. Synthesis and degradation of polyhydroxyalkanoates. *Pseudomonas* 5, 397–428.
- Priyanka, N., Archana, T., 2011. Review Article Open Access Biodegradability of Polythene and Plastic By The Help of Microorganism: A Way for Brighter Future. *J. Environ. Anal. Toxicol.*
- Probst, T., n.d. Market Report Plastics.
- PROOF Research, 2019. products rtm resins.
- Raaman, N., Rajitha, N., Jayshree, A., Jegadeesh, R., 2012. Biodegradation of plastic by *Aspergillus* spp . isolated from polythene polluted sites around Chennai. *J. Acad. Ind. Res.* 1, 313–316.
- Ratto, J.A., Stenhouse, P.J., Auerbach, M., Mitchell, J., Farrell, R., 1999. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer (Guildf)* 40, 6777–6788.
- Raza, Z.A., Abid, S., Banat, I.M., 2018. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. *Int. Biodegrad. Biodegradation* 126, 45–56.
- Raziyafathima, M., Praseetha, P.K., S, R.I.R., 2016. Microbial Degradation of Plastic Waste : A Review. *J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* 4, 231–242.
- Repo, A., Kankänen, R., Tuovinen, J.P., Antikainen, R., Tuomi, M., Vanhala, P., Liski, J., 2012. Forest bioenergy climate impact can be improved by allocating forest residue removal. *GCB Bioenergy* 4, 202–212.
- ResMart LLC, n.d. products: specialty resin.
- Riley, A., 2012. Plastics manufacturing processes for packaging materials, in: *Packaging Technology*. Woodhead Publishing, pp. 310–360.
- Ritchie, H., 2018. Can we use biodegradable plastic instead?
- Ritchie, H., n.d. who emits the most CO₂.
- Rodriguez-Galan, A., Franco, L., Puiggali, J., 2011. Degradable Poly(ester amide)s for Biomedical Applications. *Polymers (Basel)*. 3, 65–99.
- Roman, S., 2013. Are we really prepared for bioplastics? Mapp. ignorance.
- RTP company, 2019. product guide.
- Rudnik, E., 2013. Compostable Polymer Properties and Packaging Applications, in: *Plastic Films in Food Packaging*. Elsevier Inc., pp. 217–248.
- Rudnik, E., 2008. *Compostable Polymer Materials*, 1st ed. Elsevier Inc.
- Russell, J.R., Huang, J., Anand, P., Kucera, K., Sandoval, A.G., Dantzler, K.W., Hickman, D.S., Jee, J., Kimovec, F.M., Koppstein, D., Marks, D.H., Mittermiller, P.A., Núñez, S.J., Santiago, M., Townes, M.A., Vishnevetsky, M., Williams, N.E., Vargas, M.P.N., Boulanger, L.A., Bascom-Slack, C., Strobel, S.A., 2011. Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi. *Appl. Environ. Microbiol.* 77, 6076–6084.
- S, D., R, J.M., 2015. Biodegradation of Low Density Polyethylene By Microorganisms From Garbage Soil. *J. Exp. Biol. Agric. Sci.* 3, 15–21.
- Sapalidis, A., Sideratou, Z., Panagiotaki, K.N., Sakellis, E., Kouvelos, E.P., Papageorgiou, S., Katsaros, F., 2018. Fabrication of antibacterial poly(vinyl alcohol) nanocomposite films containing dendritic polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Front. Mater.* 5, 1–10.
- Sarasa, J., Gracia, J.M., Javierre, C., 2009. Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste. *Bioresour. Technol.* 100, 3764–3768.
- Severini, F., Gallo, R., Ipsale, S., 1988. Environmental degradation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 22, 185–194.
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26, 246–265.
- Shahlar, M., Lee, S., 2012. Mechanical and Morphological Properties of Poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite. *Polym. Eng. Sci.* 52, 1–9.
- Shalaby, S., Johnson, R., 1994. Synthetic absorbable polyesters. *Biomed. Polym.*
- Shen, L., Worrell, E., Patel, M., 2012. Comparing life cycle energy and GHG emissions of biobased PET, recycled PET, PLA, and man-made celluloses. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 6, 625–639.
- Singh, A.K., Nakate, U.T., 2013. Microwave Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of SnO₂ Nanoparticles. *Adv. Nanoparticles* 02, 66–70.
- Sivan, A., Szanto, M., Pavlov, V., 2006. Biofilm development of the polyethylene-degrading bacterium *Rhodococcus ruber*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 72, 346–352.
- Soutelo-Maria, A., Dubois, J.L., Couturier, J.L., Cravotto, G., 2018. Oxidative cleavage of fatty acid derivatives for monomer synthesis. *Catalysts* 8.
- Sowmya, H.V., Thippeswamy, B., 2014. Biodegradation of Polyethylene by *Bacillus cereus*. *An Int. J.* 4, 28–32.
- Sridewi, N., Bhubalan, K., Sudesh, K., 2006. Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2931–2940.
- Steinbüchel, A., 2005. Non-biodegradable biopolymers from renewable resources: perspectives and impacts. *Curr. Opin. Biotechnol.* 16, 607–613.

- Steinbüchel, A., Valentin, H.E., 1995. Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids. *FEMS Microbiol. Lett.* 128, 219–228.
- Strong, P., Laycock, B., Mahamud, S., Jensen, P., Lant, P., Tyson, G., Pratt, S., 2016. The Opportunity for High-Performance Biomaterials from Methane. *Microorganisms* 4, 11.
- Sudesh, K., Iwata, T., 2008. Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics. *Clean soil, air, water* 36, 433–442.
- Suyama, T., Tokiwa, Y., Ouichanpagdee, P., Kanagawa, T., Kamagata, Y., 1998. Phylogenetic Affiliation of Soil Bacteria That Degrade Aliphatic Polyesters Available Commercially as Biodegradable Plastics. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 5008–5011.
- Tabasi, R.Y., Ajji, A., 2015. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. *Polym. Degrad. Stab.* 120, 435–442.
- TABONE, M., CREGG, J., BECKMAN, E., LANDIS, A., 2010. sustainability metrics: Life cycle assessment and green design in polymers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8264–8269.
- Tachibana, K., Urano, Y., Numata, K., 2013. Biodegradability of nylon 4 film in a marine environment. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 1847–1851.
- Tang, S., Zou, P., Xiong, H., Tang, H., 2008. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydr. Polym.* 72, 521–526.
- Tansengco, M.L., Tokiwa, Y., 1997. Thermophilic microbial degradation of polyethylene succinate. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14, 133–138.
- Thakore, I.M., Desai, S., Sarawade, B.D., Devi, S., 2001. Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends. *Eur. Polym. J.* 37, 151–160.
- Thakur, S., Chaudhary, J., Sharma, B., 2018a. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13, 68–75.
- Thakur, S., Chaudhary, J., Sharma, B., Verma, A., Tamulevicius, S., Thakur, V.K., 2018b. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13, 68–75.
- The Ellen MacArthur Foundation, 2018. Cities and the Circular Economy 3–34.
- Thellen, C., Coyne, M., Froio, D., Auerbach, M., Wirsén, C., 2008. A Processing, Characterization and Marine Biodegradation Study of Melt-Extruded Polyhydroxyalkanoate (PHA) Films. *J. Polym. Environ.* 16, 1–11.
- Tokiwa, Y., Ando, T., Suzuki, T., 1976. Degradation of polycaprolactone by a fungus. *J. Ferment. Technol.* 54, 603–608.
- Tokiwa, Y., Calabia, B.P., 2007. Biodegradability and biodegradation of polyesters. *J. Polym. Environ.* 15, 259–267.
- Tokiwa, Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U., Aiba, S., 2009. Biodegradability of Plastics. *Int. J. Mol. Sci.* 10, 3722–3742.
- Tosin, M., Weber, M., Siotto, M., Lott, C., Innocenti, F.D., 2012. Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions. *Front. Microbiol.* 3.
- Tribedi, P., Sil, A.K., 2013. Cell surface hydrophobicity: A key component in the degradation of polyethylene succinate by *Pseudomonas* sp. AKS2. *J. Appl. Microbiol.* 116.
- TRIDGE, 2018. Agriculture & Food: products prices and production.
- Tripathi, L., Wu, L.-P., Chen, J., Chen, G.-Q., 2012. Synthesis of Diblock copolymer poly-3-hydroxybutyrate -block-poly-3-hydroxyhexanoate [PHB-b-PHHx] by a β-oxidation weakened *Pseudomonas putida* KT2442. *Microb. Cell Fact.* 11, 44.
- Tsang, Y.F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y.S., Song, H., Kim, K.H., Kwon, E.E., Jeon, Y.J., 2019. Production of bioplastic through food waste valorization. *Environ. Int.* 127, 625–644.
- Tudorachi, N., Cascaval, C.N., Rusu, M., Pruteanu, M., 2000. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.* 19, 785–799.
- Ulery, B.D., Nair, L.S., Laurencin, C.T., 2011. Biomedical applications of biodegradable polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49, 832–864.
- UN News, 2015. UN projects world population to reach 8.5 billion by 2030, driven by growth in developing countries.
- Vaccani, A., Salimova, Z., 2017. International Market Developments in the Sewage Sludge Treatment Industry.
- Van den Oever, M., Molenveld, K., Van der Zee, M., Bos, H., 2017. Bio-based and biodegradable plastics – Facts and Figures.
- Vasile, C., 1993. Degradation and decomposition, in: *Handbook of Polyolefins - Synthesis and Properties*. pp. 479–506.
- Vasile, C., Zaikov, G. (Eds.), 2009. *Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems*. CRC Press.
- Vaverková, M.D., Adamcová, D., 2015. Biodegradability of bioplastic materials in a controlled composting environment. *J. Ecol. Eng.* 16, 155–160.
- Verlinden, R.A.J., Hill, D.J., Kenward, M.A., Williams, C.D., Radecka, I., 2007. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *J. Appl. Microbiol.* 102, 1437–1449.
- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M., Schué, F., 2012. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. *Pure Appl. Chem.* 84, 377–410.
- Vieira, M.G.A., Da Silva, M.A., Dos Santos, L.O., Beppu, M.M., 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur. Polym. J.* 47, 254–263.
- Vink, E., 2002. Personal communication with E. Vink, Cargill Dow, Netherlands.
- Vink, E., 2001. NatureWorks – A new generation of biopolymers.
- Volova, T.G., Boyandin, A.N., Vasiliev, A.D., Karpov, V.A., Prudnikova, S.V., Mishukova, O.V., Boyarskikh, U.A., Filipenko, M.L., Rudnev, V.P., Bá Xuân, B., Việt Dũng, V., Gitelson, I.I., 2010. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 2350–2359.
- Volova, T.G., Gladyshev, M.I., Trusova, M.Y., Zhila, N.O., 2007. Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 580–586.
- Wang, G., Jiang, M., Zhang, Q., Wang, R., Zhou, G., 2017. Biobased copolymers: synthesis, crystallization behavior, thermal and mechanical properties of poly(ethylene glycol sebacate-co-ethylene glycol 2,5-furan dicarboxylate). *RSC Adv.* 7, 13798–13807.
- Wang, H.J., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Hu, J., Chen, H.W., Czigány, T., 2008. Biodegradable foam plastics based on castor oil. *Biomacromolecules* 9, 615–623.
- Weber, C.J., 2000. Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives: a European concerted action.
- Weiss, M., Haufe, J., Carus, M., Brandão, M., Bringezu, S., Hermann, B., Patel, M.K., 2012. Review of the Environmental Impacts of Biobased Materials. *J. Ind. Ecol.* 16, 169–181.
- Weng, Y.-X., Wang, X.-L., Wang, Y.-Z., 2011. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. *Polym. Test.* 30, 372–380.
- Witholt, B., Kessler, B., 1999. Perspectives of medium chain length poly(hydroxyalkanoates), a versatile set of bacterial bioplastics. *Curr. Opin. Biotechnol.* 10, 279–285.
- Wolf, O., Crank, M., Patel, M., 2005. Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe,

- European Communities.
- Woodings, C., 2001. Regenerated Cellulose Fibres.
- world wide fund, 2018. The lifecycle of plastics.
- worldometers, 2019. current world population.
- Wu, C.-S., 2014. Preparation and Characterization of Polyhydroxyalkanoate Bioplastic-Based Green Renewable Composites from Rice Husk. *J. Polym. Environ.* 22, 384–392.
- Wu, C.-S., 2012. Preparation, Characterization, and Biodegradability of Renewable Resource-Based Composites from Recycled Polylactide Bioplastic and Sisal Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 123, 347–355.
- Yates, M.R., Barlow, C.Y., 2013. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review. *Resour. Conserv. Recycl.* 78, 54–66.
- Yoshida, S., Hiraga, K., Takehana, T., Taniguchi, I., 2016. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science* (80-.). 351, 1196–1199.
- Yu, T.Y., Ing, D.S., Choo, C.S., Thong, Y.H., 2016. The Potential Use of SSA and ISSA in Construction Field . A Review. *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol.* 3, 171–179.

A. Anexos

Tabela A-1 – Descobertas e inovações no mundo dos plásticos

ANO	Descoberta/Inovação	Fonte
1850's	celulose regenerada	(Woodings, 2001)
1855	CN	(Chemical Retrieval on the Web, 2019b)
1862	Parkesine (celulose)	(Barrett, 2018b)
1870	CA	(Kantoviscki, n.d.)
1872	PVC	
1893	PS	(European Commission, 2011)
1897	Galalith (caseína)	
1907	baquelite	(Barrett, 2018b)
1912	celofane	
1920's	PHAs; produção comercial do PVC	(European Commission, 2011; Nair and Laurencin, 2007; Prieto et al., 2007)
1930's	biopolímeros à base de soja; PE; produção comercial do PS	(Barrett, 2018b; European Commission, 2011)
1932	PLA	(Karamanlioglu et al., 2017)
1941	PTT; PET	(Crank et al., 2005; European Commission, 2011)
1947	bio-PA	(Barrett, 2018b)
1954	PP	(European Commission, 2011)
1960's	PGA; MPs encontrados nos intestinos de aves marinhas	(European Commission, 2011; Middleton and Tipton, 2000)
1970's	PLGA; pellets e MPs encontrados em habitats marinhos; 1º relatório sobre emaranhamento; inicio da preocupação do uptake de químicos plásticos pela vida selvagem	(European Commission, 2011; Fonseca et al., 2014)
1980's	PHBV	(Mohanty et al., 2000)
1990's	Implementação da directiva da UE sobre embalagens, pela MS	(European Commission, 2011)
1983	Criação da 1ª empresa de bioplásticos, Marlborough Biopolymers	
1990	Criação da Novamont – empresa líder da indústria de bioplásticos	(Barrett, 2018b)
2001	Uso da erva-capim-elefante para produzir biopolímeros	
2000	Relatório sobre MPs no fundo dos oceanos	
2003	RU e África do Sul proibem/ colocam taxas sobre sacos de plástico	(European Commission, 2011)
2007	Cereplast lança no mercado resinas híbridas (ex.: bio-PP)	
2009	Biopolímeros/resinas à base de algas marinhas, pela Cereplast	(Byun and Kim, 2014)
2016	Polímeros à base de CO ₂	(Ghinea et al., 2016)
2017	Bio-PC a partir de açúcar e CO ₂	(LEPITREB, 2017)
2018	Início da produção industrial de bio-PP para mobília do IKEA	(Barrett, 2018b)

Tabela A-2 – Propriedades dos polímeros plásticos de acordo com a sua biodegradabilidade e origem da matéria-prima e fórmulas químicas das unidades mero, à temperatura ambiente.

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ϵ_b (%)	T _v (°C)	T _f (°C)	Estrutura molecular	Composição química	Mecanismo de polimerização	Comportamento térmico	Estrutura química do mero
PVC	1,3-1,58 ⁽¹⁾	2,75 ⁽²⁾	40,7-51,7 ⁽¹⁾	40-80 ⁽¹⁾	87 ⁽¹⁾	212 ⁽¹⁾	linear/ramificada ⁽²⁾	-	adição (radicalar) ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₂ H ₃ Cl) _n ⁽³⁾
epóxi (DGEBA)	1,11-1,4 ⁽¹⁾	2,41 ⁽¹⁾	27,6-90 ⁽¹⁾	3-6 ⁽¹⁾	107,85 ⁽¹⁷⁾	(-15)-(-5) ⁽³⁾	cruzada ⁽²⁾	copolímero ⁽³⁾	condensação ⁽²⁾ / adição ⁽⁵⁾	termofixo ⁽²⁾	(C ₁₅ H ₁₄ O ₂ C ₂ H ₆ O) _n ⁽¹⁾
fenólico (PF)	1,28 ⁽¹⁾	2,76-4,83 ⁽¹⁾	34,5-62,1 ⁽¹⁾	1,5-2 ⁽¹⁾	-	150-250 ⁽¹⁾	cruzada ⁽⁶⁾	-	condensação ⁽²⁾		(C ₆ H ₅ O) _n ⁽¹⁾ (C ₆ H ₅ OCH ₂ O) _n ⁽³⁾
náilon _{6,6}	1,14 ⁽¹⁾	1,59-3,79 ⁽¹⁾	94,5 ⁽¹⁾	15-80 ⁽¹⁾	57 ⁽¹⁾	265 ⁽¹⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁷⁾	termoplástico ⁽²⁾	((CH ₂) ₆ N ₂ H ₂ ·(CH ₂) ₆ C ₂ O ₂) _n ⁽¹⁾
PBT	1,34 ⁽¹⁾	1,93-3 ⁽¹⁾	56,6-60 ⁽¹⁾	50-300 ⁽¹⁾	55-65 ⁽²²⁾	220-267 ⁽¹⁾	copolímero ⁽²⁾	condensação ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁷⁾		(C ₁₂ H ₁₂ O ₄) _n ⁽²⁾
PC	1,2 ⁽¹⁾	2,38 ⁽¹⁾	62,8-72,4 ⁽¹⁾	110-150 ⁽¹⁾	150 ⁽¹⁾	265 ⁽¹⁾	linear/ramificada ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽²⁾	adição (iônica) ⁽²⁾ condensação ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₁₆ H ₁₄ O ₃) _n ⁽²⁾ (CRO ₃) _n ⁽¹⁷⁾
PEST	1,37 ⁽²⁾ 1,04-1,46 ⁽¹⁾	2,6 ⁽²⁾ -5 ⁽³⁷⁾ 2,06-4,41 ⁽¹⁾	40-75 ⁽¹⁾ 41,4-89,7 ⁽¹⁾	- <2,6 ⁽¹⁾	-	350-380 ⁽²⁾	linear ⁽³⁵⁾	-	condensação ⁽⁵⁾		(C ₃ H ₈) _n ⁽²⁾
PS	1,05 ⁽¹⁾	2,28-3,28 ⁽¹⁾	35,9-51,7 ⁽¹⁾	1,2-2,5 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	240 ⁽¹⁾	linear/ramificada ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	homopolímero ⁽¹⁷⁾	adição (radicalar/iônica) ⁽²⁾	termofixo ⁽²⁾	(C ₄ H ₈) _n ⁽¹⁾
PEEK	1,31 ⁽¹⁾	1,1 ⁽¹⁾	70,3-103 ⁽¹⁾	30-150 ⁽¹⁾	143 ⁽¹⁾	334 ⁽¹⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	adição ⁽¹⁷⁾		(C ₁₉ H ₁₂ O ₃) _n ⁽²⁾
PEAD	0,959 ⁽¹⁾	1,08 ⁽¹⁾	22,1-31 ⁽¹⁾	10-1200 ⁽¹⁾	-90 ⁽¹⁾	137 ⁽¹⁾	linear ⁽²⁾	homopolímero ⁽²⁾	adição ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₂ H ₄) _n ⁽²⁾
PEBD	0,918 ⁽²⁾	0,17-0,28 ⁽¹⁾	8,3-31,4 ⁽¹⁾	100-650 ⁽¹⁾	-110 ⁽¹⁾	115 ⁽¹⁾	ramificada ⁽²⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	adição (radicalar) ⁽²⁾		(C ₂ F ₄) _n ⁽⁵⁾
PEBTL	0,918 ⁽²⁾	0,27-0,53 ⁽²²⁾	25-45 ⁽²²⁾	300-900 ⁽²²⁾	-110 ⁽²²⁾	160-280 ⁽²⁾	linear ⁽²⁾	copolímero ⁽²⁾	-	termoplástico ⁽²⁾	(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n ⁽²⁾
UHMWPE	0,94 ⁽¹⁾	0,69 ⁽¹⁾	38,6-48,3 ⁽¹⁾	350-525 ⁽¹⁾	-	130-136 ⁽¹⁾	linear ⁽²⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽²⁾		(C ₂ H ₆ O ₂) _n ⁽⁶⁾
PET	1,35 ⁽¹⁾	2,76-4,14 ⁽¹⁾	48,3-72,4 ⁽¹⁾	30-300 ⁽¹⁾	69 ⁽¹⁾	265 ⁽¹⁾	linear ⁽²⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₂ H ₆) _n ⁽⁵⁾
PMMA	1,17 ⁽¹⁷⁾ 1,19 ⁽¹⁾	2,24-3,24 ⁽¹⁾	48,3-72,4 ⁽¹⁾	2-5,5 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁷⁾	45-105 ⁽²⁷⁾	linear/ramificada ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	homopolímero ⁽²⁾	adição (radicalar) ⁽²⁾		(C ₂ F ₄) _n ⁽⁵⁾
PP	0,905 ⁽¹⁾	1,14-1,55 ⁽¹⁾	31-41,4 ⁽¹⁾	100-600 ⁽¹⁾	(-18)-(-10) ⁽¹⁾	175 ⁽¹⁾	linear ⁽¹⁷⁾	ambos ⁽²²⁾	adição ⁽⁵⁾	termoplástico ⁽²⁾	((C ₈ H ₈) _x (C ₄ H ₈) _y (C ₃ H ₂ N) _z) _n ⁽²⁾
PTFE	2,17 ⁽¹⁾	0,4-0,55 ⁽¹⁾	20,7-34,5 ⁽¹⁾	200-400 ⁽¹⁾	-90 ⁽³⁵⁾ 111,85 ⁽¹⁷⁾	327 ⁽¹⁾	linear ⁽²⁾	-	adição (radicalar) ⁽²⁾		(C ₃ H ₂ N) _n ⁽¹⁾
ABS	1,03-1,14 ⁽²⁾	0,42-2,5 ⁽¹⁷⁾	38-58 ⁽⁵⁾	2,5-40 ⁽¹⁷⁾	110-125 ⁽⁶⁾	220-260 ⁽²⁾	ramificada ⁽¹¹⁾	copolímero ⁽²⁾	adição ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	((C ₂ H ₄) _x (C ₂ H ₆ N) _y) _n ⁽⁸⁾
PAN	1,18 ⁽¹⁷⁾	3,1-3,8 ⁽²²⁾	50-65 ⁽²²⁾	3-4 ⁽²²⁾	113,85 ⁽¹⁷⁾	317 ⁽¹⁾	linear/ramificada ⁽¹¹⁾	copolímero ⁽²⁾	adição (radicalar/aniónica) ⁽²⁾		((CH ₂) ₆ N ₂ H ₂ ·(CH ₂) ₆ C ₂ O ₂) _n ⁽²⁾
SANs	1,08 ⁽⁵⁾	3,45 ⁽²⁵⁾	70-79 ⁽⁵⁾	2-5 ⁽²²⁾	100-115 ⁽²²⁾	200-270 ⁽²⁾	linear ⁽²⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	-	termoplástico ⁽²⁾	(C ₃ H ₂₄ O ₈ N ₂) _n ⁽²⁾
PA (náilon _{a,b+2})	1-1,2 ⁽¹⁾	3,5 ⁽³⁷⁾	60-100 ⁽¹⁾	-	-	240-290 ⁽³⁴⁾	linear ⁽²⁾	-	condensação ⁽²⁾		(C ₁₀ H ₂ O ₄ N ₂ R) _n ⁽²⁾
PEI	1,27 ⁽²⁾	3 ⁽²⁾ 3,3 ⁽²⁵⁾	90-100 ⁽²²⁾	109 ⁽²⁵⁾	60 ⁽²²⁾⁽²⁵⁾	217 ⁽²²⁾	linear/ramificada ⁽¹⁷⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	-	termoplástico ⁽²⁾	(C ₁₄ H ₇ O ₂ N) _n ⁽²⁾
TPI	1,43 ⁽²⁾ 1,31-1,43 ⁽²²⁾	3,7 ⁽²⁾ 1,3-4 ⁽²²⁾	72-120 ⁽²²⁾	90 ⁽²²⁾	280-330 ⁽¹⁾ 250-340 ⁽²²⁾	399-416 ⁽²⁵⁾	linear ⁽²⁾	-	termofixo ⁽²⁾		(C ₂ H ₄ O ₂ N ₂ R) _n ⁽²⁾
PIR	1,33 ⁽²⁵⁾	3,17-32 ⁽⁶⁾	30-160 ⁽⁶⁾	1 ⁽⁸⁾	450-490 ⁽²⁸⁾	-	cruzada ⁽³⁵⁾	-	ambos ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₁₄ H ₇ O ₂ N) _n ⁽²⁾
PAI	1,4-1,5 ⁽²²⁾	2,76-4,6 ⁽⁶⁾	190-195 ⁽²²⁾	3-15 ⁽²²⁾	277-289 ⁽¹⁾	-	cruzado/reticulado ⁽¹⁷⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁷⁾		(C ₂ H ₄ O ₂ N ₂ R) _n ⁽¹⁾
PE	0,85 ⁽¹⁷⁾	0,7-1 ⁽¹⁾	-	-	(-80)-(-100) ⁽²⁾	92 ⁽⁸⁾	linear ⁽³⁵⁾	-	adição ⁽⁵⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₂ H ₄) _n ⁽⁵⁾
EVA	0,92-0,94 ⁽²²⁾	0,01-0,2 ⁽²²⁾	7-30 ⁽²²⁾	200-990 ⁽²²⁾	-20-16 ⁽²¹⁾	75 ⁽⁸⁾	ramificada ⁽²⁾	copolímero ⁽²⁾	adição ⁽¹⁷⁾		((C ₂ H ₄) _x (C ₂ H ₆ O ₂) _y) _n ⁽²⁾
TPU	1-1,2 ⁽¹⁾	1,24 ⁽²⁾	5-20 ⁽¹⁾	-	-	180-230 ⁽²⁾	linear ⁽⁵⁾	copolímero ⁽²⁾	adição ⁽⁵⁾ condensação	termoplástico ⁽²⁾	(RC ₂ H ₂ O ₂ NR') _n ⁽¹⁾ (C ₂ H ₆ ON ₂) _n ⁽³⁾
PUR	-	-	-	-	-	-	cruzada/reticulada ⁽⁵⁾	-	-		(RC ₂ H ₃ O ₂ N ₂) _n ⁽²⁾
PVA	1,3 ⁽⁹⁾	2,21-2,83 ⁽⁵³⁾	41,63-58,43 ⁽⁵³⁾	225-445 ⁽⁴⁶⁾	84,85 ⁽⁴⁶⁾	264,85 ⁽⁴⁶⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	homopolímero ⁽¹⁷⁾	-	termoplástico ⁽⁶⁾	(C ₂ H ₄ O) _n ⁽¹⁾ CH ₃ CHOH(CH ₂ CHOH) _n ⁽⁴⁶⁾
PVAc	1,19 ⁽⁹⁾⁽⁴⁶⁾	0,6 ⁽⁴⁶⁾	29,4-49 ⁽⁴⁶⁾	10-20 ⁽⁴⁶⁾	27,85-30,85 ⁽⁴⁶⁾	174,85 ⁽⁴⁶⁾	ramificado ⁽¹⁷⁾	homopolímero ⁽¹⁴⁾	adição (radicalar) ⁽¹⁷⁾	termoplástico ⁽⁵⁾	(C ₂ H ₆ O ₂) _n ⁽¹⁾
PBSu	1,26 ⁽¹⁶⁾	0,27 ⁽⁸⁾	24,8 ⁽⁸⁾	175,2 ⁽⁸⁾	-36,6 ⁽⁸⁾	115,9 ⁽⁸⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽⁸⁾	condensação ⁽⁸⁾	termoplástico ⁽¹⁵⁾	(C ₂ H ₁₂ O ₄) _n ⁽¹⁴⁾
PESu	1,36 ⁽¹⁸⁾ 1,32 ⁽⁴⁵⁾	-	-	200 ⁽⁴⁵⁾	-6,15 ⁽¹⁷⁾ -10 ⁽⁴⁵⁾	108 ⁽⁴⁵⁾ 104 ⁽⁴⁵⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽¹⁶⁾	adição (ROP) ⁽¹⁸⁾ condensação ⁽¹⁶⁾	termoplástico ⁽¹⁶⁾	(C ₂ H ₈ O ₄) _n ⁽⁷⁾
PPSu	1,3 ⁽¹⁶⁾	0,207-0,215 ⁽⁵²⁾	4,4-4,8 ⁽⁵²⁾	2-4 ⁽⁵²⁾	-32 ⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾	51 ⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁶⁾		(C ₇ H ₁₀ O ₄) _n ⁽²⁰⁾
PBSuA	1,23 ⁽⁴⁵⁾	0,1-0,22 ⁽⁴⁹⁾	16,7-20 ⁽⁴⁹⁾	375-490 ⁽⁴⁹⁾	-45 ⁽⁴⁵⁾	92-94 ⁽⁴⁵⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁷⁾	-	((C ₁₀ H ₁₆ O ₄) _x (C ₂ H ₁₂ O ₄) _y) _n ⁽¹⁴⁾

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_s (MPa)	ε_b (%)	T _v (°C)	T _f (°C)	Estrutura molecular	Composição química	Mecanismo de polimerização	Comportamento térmico	Estrutura química do mero
PBAT	1,25 ⁽²³⁾	0,04-0,06 ⁽²³⁾	16,4-21 ⁽²³⁾	380-650 ⁽²³⁾ 30-40 ⁽⁴⁴⁾	-36 ⁽²³⁾	122 ⁽²³⁾	-	copolímero ⁽²³⁾	condensação ⁽¹⁷⁾	termoplástico ⁽¹⁷⁾	((C ₁₀ H ₁₆ O ₄) _x ·(C ₁₂ H ₁₂ O ₄) _y) ⁽²³⁾
PEA	1,22 ⁽¹⁶⁾	0,31 ⁽⁸⁾	13,2 ⁽⁸⁾	362,1 ⁽⁸⁾	-43,15 ⁽¹⁹⁾	55 ⁽⁹⁾	linear ⁽³⁵⁾	copolímero ⁽⁸⁾	adição (ROP) ⁽⁵⁵⁾ condensação ⁽⁵⁵⁾		(C ₈ H ₁₂ O ₄) _n ⁽¹⁶⁾
PCL	1,12 ⁽¹⁶⁾	0,4 ⁽¹⁹⁾	15-55 ⁽³⁵⁾	700 ⁽⁴⁶⁾ 600-900 ⁽²²⁾	-60 ⁽¹⁹⁾⁽²²⁾ -72 ⁽⁴⁶⁾	58-63 ⁽¹⁹⁾ 57,85 ⁽⁴⁶⁾	linear ⁽²⁾	copolímero ⁽¹⁶⁾	adição (ROP) ⁽³⁵⁾ condensação ⁽¹⁶⁾	termoplástico ⁽¹⁶⁾	(C ₆ H ₁₀ O ₂) _n ⁽⁷⁾
PEAs	1,07 ⁽⁵¹⁾	0,25 ⁽⁴⁵⁾ 0,26 ⁽⁵¹⁾	27 ⁽⁴⁵⁾ 17 ⁽⁵¹⁾	570 ⁽⁴⁵⁾ 420 ⁽⁵¹⁾	-29 ⁽⁵¹⁾	112 ⁽⁵¹⁾	ramificada/cruzado ⁽³³⁾	copolímero ⁽³³⁾	condensação ⁽³³⁾	ambos ⁽³³⁾	(C ₄ H ₃ O ₃ NR ₂) _n ⁽³³⁾ ((R,C ₁₀ H ₁₆ O ₄) _x ·(C ₈ H ₁₁ ONR ₂) _y) ⁽³³⁾
soja/glicerol	-	0,14-1,23 ⁽⁴⁵⁾	7,1-40,6 ⁽⁴⁵⁾	2,4-4,3 ⁽⁴⁵⁾	-	34,7 ⁽⁴⁸⁾	linear ⁽⁴⁸⁾	-	-	-	-
Glúten de trigo/água	-	0,08-0,22 ⁽⁴⁵⁾	2,3-13,6 ⁽⁴⁵⁾	19,2-84,3 ⁽⁴⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-
CA	1,29-1,3 ⁽⁴⁶⁾	0,6-2,8 ⁽²²⁾	13,1-58,6 ⁽²⁾	6-50 ⁽²⁾	100-130 ⁽²²⁾	240-249 ⁽⁹⁾ 240 ⁽³¹⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	homopolímero ⁽⁴⁶⁾	condensação ⁽⁴⁶⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₁₁ H ₁₄ O ₈) _n ⁽²⁾ (C ₂ H ₄ O ₂) _n ⁽³¹⁾
CAB	1,25 ⁽⁹⁾ 1,17 ⁽⁴⁶⁾	0,4-1,7 ⁽²²⁾	13,8-51,7 ⁽²⁾ 30,4 ⁽⁴⁶⁾	38-74 ⁽²⁾	80-120 ⁽²²⁾	127-240 ⁽⁹⁾ 195-205 ⁽³¹⁾					(C ₂₀ H ₃₂ O ₈) _n ⁽²⁾ (C ₈ H ₁₂ O ₄) _n ⁽³¹⁾
CAP	1,23 ⁽⁹⁾	0,45-1,4 ⁽²²⁾	13,8-51,7 ⁽²⁾	35-60 ⁽²⁾	80-120 ⁽²²⁾	188-210 ⁽⁹⁾					(C ₁ H ₂₈ O ₈) _n ⁽²⁾ (C ₁₀ H ₈ O ₆) _n ⁽³¹⁾
CN	-	1,3-1,5 ⁽⁴⁸⁾	48,3-55,2 ⁽⁴⁸⁾	-	52,85 ⁽⁴⁸⁾	-	-	-	-	-	(C ₈ H ₁₀ O ₅ (NO ₂) ₃) _n ⁽⁴⁸⁾
Chs	1,22-1,28 ⁽³⁸⁾	-	68-90 ⁽³⁸⁾	5-7 ⁽³⁸⁾	-	-	cruzada ⁽³⁸⁾	copolímero ⁽⁴³⁾	condensação ⁽⁴³⁾	termofixo ⁽³⁸⁾	((C ₈ H ₁₃ O ₄ N) _x ·(C ₈ H ₁₀ O ₄) _y) ⁽⁴³⁾
TPC	1,75 ⁽³¹⁾	-	24 ⁽²⁸⁾	30 ⁽²⁸⁾	-	-	linear ⁽³⁰⁾	-		termoplástico ⁽²⁹⁾	(C ₈ H ₁₁ NO ₄) _n ⁽⁹⁾⁽³⁰⁾
amido	1,17-1,25 ⁽⁵⁶⁾	0,18-0,28 ⁽⁵⁶⁾	17-30 ⁽⁵⁶⁾	670-800 ⁽⁵⁶⁾	-54 ⁽⁵⁶⁾	-	-	-	-	-	-
TPS	1,5 ⁽³¹⁾	0,13 ⁽⁵⁷⁾	1,8-2,4 ⁽²⁸⁾ 7,5 ⁽⁵⁷⁾	53-85 ⁽²⁸⁾ 59 ⁽⁵⁷⁾	60 ⁽¹⁴⁾	200-270 ⁽²⁾ 256-258 ⁽³¹⁾	linear/ramificado ⁽¹⁴⁾	copolímero ⁽¹⁴⁾	condensação ⁽²⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₈ H ₁₀ O ₅) _n ⁽¹⁴⁾
PHB	1,22 ⁽¹⁶⁾	3,1-3,3 ⁽²²⁾	25-27 ⁽²²⁾	3-6 ⁽²²⁾	2,85 ⁽¹⁷⁾	173-180 ⁽²⁾	linear ⁽³⁵⁾⁽⁶⁾	homopolímero ⁽¹⁴⁾	condensação ⁽¹⁶⁾	termoplástico ⁽²⁾	(C ₄ H ₄ O ₂ (CH ₂)) _n ⁽¹⁴⁾
PHV	-	-	-	-	-	-	homopolímero ⁽¹⁴⁾	-	-	-	(C ₄ H ₄ O ₂ (CH ₂)) _n ⁽¹⁴⁾
PHBV	1,25 ⁽⁵¹⁾	0,8 ⁽⁵⁰⁾	35-37 ⁽²²⁾ 20 ⁽⁵⁰⁾	5-10 ⁽²²⁾ 50 ⁽⁵⁰⁾	3-5 ⁽²²⁾ -1 ⁽⁵⁰⁾	145 ⁽⁵⁰⁾	linear ⁽¹³⁾	copolímero ⁽¹⁴⁾	-	termoplástico ⁽²⁾	((C ₈ H ₈ O ₂) _x ·(C ₄ H ₆ O ₂) _y) _n ⁽¹³⁾
PHBHx	1,07-1,25 ⁽⁵⁶⁾	4,88-10,28 ⁽⁵⁴⁾	1,18-1,66 ⁽⁵⁴⁾	191,9- 222,7 ⁽⁵⁴⁾	-18,14 e 2,7 ⁽⁵⁴⁾	172 ⁽⁵⁴⁾	-	copolímero ⁽¹⁴⁾	-	termoplástico ⁽⁵⁴⁾	((C ₈ H ₁₀ O ₂) _x ·(C ₈ H ₈ O ₂) _y) _n ⁽¹⁴⁾
PLA	1,26 ⁽¹⁶⁾ 1,24-1,29 ⁽⁴⁶⁾	3 ⁽¹⁸⁾	50-70 ⁽¹⁸⁾	5-10 ⁽¹⁹⁾	55-60 ⁽²²⁾	150-160 ⁽¹⁰⁾ 154-243 ⁽²²⁾	linear ⁽¹⁴⁾	homopolímero ⁽¹⁹⁾	adição (ROP) ⁽⁴⁶⁾ condensação ⁽¹⁸⁾	termoplástico ⁽⁶⁾	(C ₃ H ₄ O ₂) _n ⁽¹⁴⁾ (C ₈ H ₈ O ₄) _n ⁽¹⁹⁾
PGA	1,52 ⁽¹⁸⁾	7 ⁽¹⁸⁾	68,9 ⁽²²⁾	15-20 ⁽¹⁹⁾	35-40 ⁽¹⁹⁾	225-230 ⁽¹⁹⁾	linear ⁽¹⁹⁾	homopolímero ⁽¹⁸⁾			(C ₂ H ₂ O ₂) _n ⁽⁷⁾ (C ₄ H ₄ O ₄) _n ⁽¹⁸⁾
PEF	1,43 ⁽¹²⁾	3-3,5 ⁽¹²⁾ 4,5-6,5 ⁽²²⁾	67-77 ⁽⁴²⁾	2-5 ⁽⁴²⁾	89 ⁽⁴²⁾ 86-87 ⁽²²⁾	218 ⁽⁴²⁾ 213-235 ⁽²²⁾	-	-	condensação ⁽¹²⁾	-	(C ₈ H ₆ O ₆) _n ⁽¹²⁾
PTT	1,34 ⁽¹⁷⁾	0,86-0,89 ⁽⁴⁸⁾	59,54- 63,48 ⁽⁴⁸⁾	5,78-6,58 ⁽⁴⁸⁾	53,85 ⁽¹⁷⁾	225	linear ⁽⁴⁵⁾	copolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁷⁾	termoplástico ⁽¹⁷⁾	(C ₁₁ H ₁₀ O ₄) _n ⁽¹⁷⁾
PA11 (náilon ₁₁)	1,02 ⁽¹⁷⁾ 1,03 ⁽⁴¹⁾	1,38 ⁽²³⁾ 1,32 ⁽⁴¹⁾	40 ⁽²³⁾ 41 ⁽⁴¹⁾	>180 ⁽²⁴⁾ >200 ⁽⁴¹⁾	35-45 ⁽⁴²⁾ 30-42 ⁽¹⁷⁾	224-288 ⁽⁴²⁾ 189 ⁽⁴¹⁾	linear ⁽²⁾	homopolímero ⁽¹⁷⁾	condensação ⁽¹⁷⁾	termoplástico ⁽²²⁾	(C ₁₁ H ₂₁ ON) _n ⁽¹⁰⁾
PA10-10 (náilon _{10,10})	0,99 ⁽¹⁷⁾ 1,04 ⁽⁴¹⁾	1,4 ⁽⁴¹⁾	45 ⁽⁴¹⁾	>200 ⁽⁴¹⁾	42-60 ⁽¹⁷⁾	202 ⁽⁴¹⁾		copolímero ⁽¹⁷⁾			((CH ₂) ₁₀ N ₂ H ₂ ·(CH ₂) ₈ C ₂ O ₂) _n ⁽¹⁰⁾

Fontes: (1) (Callister, 2002); (2) (Harper, 2004); (3) (IFA, n.d.); (4) (National Library of Medicine, 2019a); (5) (Klein, 2011); (6) (Harper and Petrie, 2003); (7) (Ahmed et al., 2018); (8) (Jin et al., 2000); (9) ('chemical book', n.d.); (10) (Soutelo-Maria et al., 2018); (11) (Wikipedia); (12) ('avalon-industries', n.d.); (13) (Javadi et al., n.d.); (14) (Rudnik, 2008); (15) (Bátori et al., 2018); (16) (Chemical Retrieval on the Web, 2019a); (17) (Chemical Retrieval on the Web, 2019b); (18) (Anders and Stolta, 2002); (19) (Middleton and Tipton, 2000); (20) (Merck, n.d.); (21) (Mansur and Mansur, 2007); (22) (Omnexus, n.d.); (23) (Bastarrachea et al., 2010); (24) (Bikiaris et al., 2009); (25) (RTP company, 2019); (26) (PROOF Research, 2019); (27) (ResMart LLC, n.d.); (28) (Matet et al., 2013); (29) (Mendes et al., 2016); (30) (National Library of Medicine, 2019b); (31) (ChemBK, n.d.); (32) (Bassas, 2018); (33) (Rodriguez-Galan et al., 2011); (34) (Riley, 2012); (35) (ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005); (36) (Tokiwa et al., 2009); (37) (Ashby, 1999); (38) (Kittur et al., 1998); (39) (Prambauer et al., 2019); (40) (Andrés-Guerrero et al., 2015); (41) (Arkena, n.d.); (42) (Wang et al., 2017); (43) (Pillai et al., 2009); (44) (Shahlarie and Lee, 2012); (45) (Rudnik, 2013); (46) (Mark, 1999); (47) (Nikolic and Djonagic, 2001); (48) (Dhandapani et al., 2016); (49) (Lascano et al., 2019); (50) (Strong et al., 2016); (51) (Bordes et al., 2009); (52) (Hu et al., 2018); (53) (Sapalidis et al., 2018); (54) (Tripathi et al., 2012); (55) (Monvisade and Loungvanidprapa, 2007); (56) (Wolf et al., 2005); (57) (Narancic et al., 2018)

Nota: PAI – poliamida-imida; PAN – poliacrilonitrila; PEI – polieterimida; UHMWPE – polietileno de elevado peso molecular; PIR – poliimida termofixo; PUR – poliuretano termofixo; PVA – álcool polivinílico; PVAc – acetato de polivinil; TPI – poliimida termoplástica; TPU – poliuretano termoplástico

Tabela A-3 – Tempo, eficiência e condições ambientais da degradação dos vários polímeros plásticos.

Polímero	Condições ambientais		Eficiência degradação (%)	Tempo de degradação	Fonte
à base de amido	compostagem (aeróbio)	58 °C	85	3 meses	(Sarasa et al., 2009)
		23 °C, 55% humidade	27	2-3 meses	(Mohee et al., 2008)
	solo	20 °C, 60% humidade	15	3-4 meses	(Gómez and Michel, 2013)
	água marina	temperatura ambiente	69	7-8 meses	(Tosin et al., 2012)
à base de celulose	RSU	-	44	1/2 mês	(Mostafa et al., 2018)
			35	1/2 mês	
	compostagem (aeróbio)	58 °C	>80	5 meses	(Vaverková and Adamcová, 2015)
TPS	marinho (zona pelágica)	ASTM D6691, 30 °C	>90	1 mês	(Narancic et al., 2018)
	água doce (aeróbio)	ISO 14851, 21 °C		1-2 meses	
	digestão anaeróbia (aquática)	ISO 11734, 35 °C		2 meses	
	solo	ISO 17556		5-6 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	~80	4-5 meses	
PHA	solo	35 °C	35	2 meses	(Wu, 2014)
		20 °C, 60% humidade	49	9-10 meses	(Gómez and Michel, 2013)
PHA-arroz (60/40)		35 °C	>90	2 meses	(Wu, 2014)
PHB	solo	ISO 17556	>90	4-5 meses	(Narancic et al., 2018)
		-	65	6 meses	(Jain and Tiwari, 2015)
		condições reais	98	10 meses	(Boyandin et al., 2013)
	compostagem (aeróbio)	55 °C, 70% humidade	80	1 mês	(Tabasi and Ajji, 2015)
		ISO 14855, 58 °C	>90	1-2 meses	(Narancic et al., 2018)
		58 °C	80	3-4 meses	(Weng et al., 2011)
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	>90	4-5 meses	(Narancic et al., 2018)
	digestão anaeróbia (aquática)	ISO 11734, 35 °C	>90	2 meses	
	água do mar	25 °C	80	1/2 mês	(Tachibana et al., 2013)
		21 °C, estático	99	1-2 meses	(Thellen et al., 2008)
		12-22 °C, pH 7,9-8,1, dinâmico	30	3 meses	
		ASTM D6691, 30 °C	>90	2-3 meses	(Narancic et al., 2018)
	água marina	29 °C, pH 7-7,5	58	5-6 meses	(Volova et al., 2010)
	água salobra	32 °C, pH 7,06	100	2 meses	(Sridewi et al., 2006)
	água do rio/doce (aeróbio)	ISO 14851, 21 °C	>90	2 meses	(Narancic et al., 2018)
		20 °C, condições reais	44	1-2 meses	(Volova et al., 2007)

Polímero	Condições ambientais		Eficiência degradação (%)	Tempo de degradação	Fonte
PHB-PCL (60/40)	marinho (zona pelágica)	ASTM D6691, 30 °C	~85	7 meses	(Narancic et al., 2018)
	água doce (aeróbio)	ISO 14851, 21 °C	~40	1 ano	
	solo	ISO 17556	>90	5 meses	
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C		1-2 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	>90	2-3 meses	
PHB-PBS (50/50)	marinho (zona pelágica)	ASTM D6691, 30 °C	~50	8 meses	
	água doce (aeróbio)	ISO 14851, 21 °C	~60	10 meses	
	solo	ISO 17556	~55	1 ano	
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C	>90	3 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	~75	4 meses	
PHB-CAB (50/50)	solo	-	32	6 meses	(Jain and Tiwari, 2015)
PHBV	água do mar	21 °C, estático	99	1-2 meses	(Thellen et al., 2008)
		12-22 °C, pH 7,9-8,1, dinâmico	30	3 meses	
PGA	corpo humano	-	100	6-12 meses	(Middleton and Tipton, 2000; Shalaby and Johnson, 1994)
PGA-TMC				4 semanas	
PGA-PLA				6-12 meses	
PGA-PLA				2 semanas	
PLA	solo	ISO 17556	<5	36 anos	(Narancic et al., 2018)
		30% humidade	10	3-4 meses	
	inoculum de uma ETAR	30 °C, aeróbio	39	1 mês	(Massardier-Nageotte et al., 2006)
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C	>90	2-3 meses	(Narancic et al., 2018)
		58 °C, pH 8,5, 63% humidade	84	2 meses	(Kale et al., 2007a)
		55 °C, 70% humidade	70	1 mês	(Tabasi and Ajji, 2015)
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	~90	2-3 meses	(Narancic et al., 2018)
PLA-madeira (70/30)	compostagem (aeróbio)	58 °C, 60% humidade	40	1 mês	(Mihai et al., 2014)
PLA-sisal (60/40)	solo	30% humidade	>60	3-4 meses	(Wu, 2012)
PLA-PCL (80/20)	solo	ISO 17556	<5	33 anos	(Narancic et al., 2018)
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C	>90	2-3 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	90	4 meses	
PLA-PHB (80/20)	solo	ISO 17556	<5	44 anos	
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C	>90	2-3 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	>90	2-3 meses	
PLA-PBS (80/20)	solo	ISO 17556	<5	63 anos	(Narancic et al., 2018)
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C	>90	2-3 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	~85	4 meses	
PESu	solo	<i>Aspergillus clavatus</i>	-	21µg/cm ² /h	(Ishii et al., 2007)

Polímero	Condições ambientais		Eficiência degradação (%)	Tempo de degradação	Fonte
PBAT	degradação hidrolítica: água destilada a 70°C e pH=2,3 (<i>sodium citrate</i>) a 37°C	<i>Pseudomona cepacia</i> e <i>Candida cylindracea</i>	-	Algumas semanas	(Severini et al., 1988)
PBS	solo	25 °C, 60% humidade	1	1 mês	(Adhikari et al., 2016)
			16,8	1 mês	
PBS	compostagem (aeróbio)	58-65 °C, 50-65% humidade, pH 7-8	90	5-6 meses	(Anstey et al., 2014)
		ISO 14855, 58 °C	>90	7 meses	(Narancic et al., 2018)
		-	31	2-3 meses	(Cho et al., 2011)
PBS-soja/milho/switchgrass (75/25)	digestão anaeróbia (aterro)	-	2	3-4 meses	
PBS-amido	compostagem (aeróbio)	58-65 °C, 50-55% humidade, pH 7-8	90	3-4 meses	(Anstey et al., 2014)
PCL	solo	25 °C, 60% humidade	7 a 25	1 mês	(Adhikari et al., 2016)
	corpo humano	-	100	> 2 anos	(Middleton and Tipton, 2000; Vasile and Zaikov, 2009)
	marinho (zona pelágica)	ASTM D6691, 30 °C	~80	10 meses	
	água doce (aeróbio)	ISO 14851, 21 °C	~55	1 ano	(Narancic et al., 2018)
	solo	<i>Penicillium sp.</i>	-	2 semanas	
		ISO 17556	>90	5-6 meses	(Narancic et al., 2018)
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C		4-5 meses	
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C		1-2 meses	
		55 °C	38	6 dias	(Nakasaki et al., 2006)
	Inoculum de uma ETAR	30 °C, aeróbio	8	1 mês	(Massardier-Nageotte et al., 2006)
PCL-amido	compostagem (aeróbio)	-	88	1-2 meses	(Cho et al., 2011)
	digestão anaeróbia (aterro)	-	83	4-5 meses	
	Inoculum de uma ETAR	30 °C, aeróbio	53	1 mês	(Massardier-Nageotte et al., 2006)
PCL-TPS (70/30)	marinho (zona pelágica)	ASTM D6691, 30 °C	~70	7 meses	(Narancic et al., 2018)
	água doce (aeróbio)	ISO 14851, 21 °C	~50	1,3 anos	
	solo	ISO 17556	>90	6 meses	
	compostagem (aeróbio)	ISO 14855, 58 °C		1-2 meses	
	digestão anaeróbia industrial	ISO 15985, 52 °C	~70	2-3 meses	
Bio-PE	Iodo do esgoto	<i>Pseudomonas sp</i>	46.2	-	(Nadu, 2010)
	caixote do lixo doméstico		31.4	-	
	local de descarte de efluentes têxteis		39.7	-	
PP	digestão anaeróbia (aterro)	-	-	20-30 anos	(Leblanc, 2019; Severini et al., 1988; Tokiwa et al., 2009)

Polímero	Condições ambientais		Eficiência degradação (%)	Tempo de degradação	Fonte
PP	oceano	-	-	200-500 anos	(NH Department of Environmental Services, 2018; world wide fund, 2018)
PET			-	450 anos	
PE			(fragmentação)	20-30 anos	
Sacos de PE	lixeira	<i>Bacillus cereus</i>	2.4-7.2	-	(Sowmya, H.V., Thippeswamy, 2014)
		<i>Pseudomonas sp</i>	20.54		(Kathireshan, 2003)
		<i>Aspergillus glaucus</i>	20.8		(Aswale and Ade, 2008)
	Locais de descarte de plástico	<i>Pseudomonas sp e Bacillus cereus</i>	12.5		(Aswale and Ade, 2009)
		<i>Phanerochaete chrysosporium e Pseudomonas aeruginosa</i>	50 e 35		(Aswale, 2010)
PEBD	solos de: jardim, lodo do esgoto, parque de energia, áreas lamacentas, área agrícola	<i>Aspergillus niger e Streptococcus lactis</i>	12.25	-	(Priyanka and Archana, 2011)
	solos da rizosfera do mangal	<i>Aspergillus glaucus</i>	28.8		(Kathireshan, 2003)
	solo	<i>Brevibacillus borstelensis strain 707</i>	11		(Hadad et al., 2005)
	-	<i>Rhodococcus ruber</i>	7.5		(Sivan et al., 2006)
	-	<i>Staphylococcal species</i>	22		(Chatterjee et al., 2010)
PEAD	lixeira	<i>Streptomyces sp</i>	46.7	-	(S and R, 2015)
	compostagem (aeróbio)	<i>Bacillus cereus</i>	17		(Palanisamy et al., 2011)
	lixeira	<i>Aithrobacter sp. e Pseudomonas sp</i>	12 e 15	-	(Balasubramanian et al., 2010)
	solo	<i>Aspergillus oryzae leads</i>	72		(Konduri et al., 2010)

Tabela A-4 – Capacidade de produção global dos diferentes tipos de matéria prima, em milhões de toneladas por ano (Mt/ano).

matéria-prima/ano	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	Principais Produtores	Fonte
cana de açúcar	1678	1683	1794	1831	1902	1883	1872	1861	1842		Brasil (40,6%) e Índia (18,4%)	
arroz	686	701	726	737	743	742	745	756	770		-	
milho	820	852	887	875	1016	1039	1052	1100	1135		EUA (36%) e China (21,5%)	
centeio	18	12	13	14	17	15	14	13	14		-	
trigo	684	640	698	673	711	726	752	749	772		China (17,6%), Índia (12,5%) e Rússia (9,8%)	
beterraba (sacarina)	228	228	279	270	248	270	241	277	301		-	
óleo de rícino	1,4	1,7	2,7	2,2	1,9	2,1	2,0	1,6	1,8		-	
óleo de soja	36	41	42	42	43	46	46	46	-		China (25,6%), EUA (21,2%) e Brasil (16,3%)	(FAO, 2018a; TRIDGE, 2018)
feijão de soja	223	265	261	241	278	306	323	336	353		Brasil (28,8%), EUA (35%) e Argentina (17,6%)	
batata	334	333	374	368	374	380	377	374	388		China (26,3%), Índia (11,6%) e Rússia (8,3%)	
mandioca	234	239	252	278	278	292	295	296	292		-	
algodão (pluma)	21	24	26	27	25	-	-	-	-		-	
algodão (seed cotton)	62	69	80	79	73	77	66	68	74		China (24,5%), Índia (22%) e EUA (15,4%)	
resíduos florestais	113	125	127	130	138	137	136	131	134	134		
madeira (cavacos)	148	159	163	168	146	151	158	166	170	171		(FAO, 2019)
polpa de celulose	115	122	124	128	129	135	137	133	132	132		
FORSU	-	447	-	451	-	-	-	706	-	-	(Hidalgo, 2012; Hoornweg et al., 2013; Kaza et al., 2018)	
Restos de comida	-	-	-	1300	-	-	-	-	-	-	(FAO, 2013)	
lamas residuais	10	-	-	-	68	-	-	-	-	-	(Vaccani and Salimova, 2017; Yu et al., 2016)	
águas residuais	-	237600	-	-	-	-	-	-	-	-	(Mateo-Sagasta et al., 2015)	
alga marinha	-	19	21	23	27	27	29	30	-	-	China (47,9%), Indonésia (38,7%) e Filipinas (4,7%)	(FAO, 2018b)
biomassa (total)	4301	4732	4919	4841	4771	4589	4741	5412	-	-	-	calculado
CO ₂	23599	24925	25782	26071	26264	26414	26240	26191	26513	23599	China (27%), EUA (15%) e EU-28 (9,8%)	(global carbon atlas, 2018; Ritchie, n.d.)
carvão	6957	7398	7892	8198	8216	8148	7926	7393	-			(EIA, 2018)
petróleo	3880	3968	4016	4103	4115	4207	4310	4372	4383	4472		(Enerdata, 2019)
petróleo (reserva)	3288	3699	4220	4854	5306	5785	5138	5210	6226	-		(EIA, 2019, n.d.)

Tabela A-5 – Capacidade de produção global por região, em percentagem (%)

Região/Año	2013 ⁽¹⁾	2014 ⁽²⁾	2016 ⁽³⁾	2017 ⁽⁴⁾	2018 ⁽⁵⁾	2023 ⁽²⁶⁾
Ásia	51,40%	58,10%	43,40%	56,00%	55,00%	51,00%
América do Norte	18,40%	14,00%	23,40%	16,00%	16,00%	14,00%
América do Sul	12,30%	12,00%	5,90%	10,00%	9,00%	8,00%
Europa	17,30%	15,40%	27,10%	18,00%	19,00%	27,00%
Austrália	0,60%	0,50%	0,20%	0,00%	1,00%	0,00%

Fontes: (1) (Enerdata, 2019); (2) (EIA, 2019); (3) (Aeschelmann and Carus, 2015a); (4) (Aeschelmann and Carus, 2015b); (5) (European Bioplastics, 2017e); (6) (European Bioplastics, 2017d)

Tabela A-6 – Capacidade de produção global de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis em kt/ano, de 2010 a 2018 e previsão das capacidades de produção em kt/ano para o período de 2019 a 2023.

MATERIAL/ANO	2010 ⁽¹⁾	2011 ⁽²⁾	2012 ⁽³⁾	2013 ⁽⁴⁾	2014 ⁽⁵⁾	2015 ⁽¹⁾	2016 ⁽⁶⁾	2017 ⁽⁷⁾	2018 ⁽⁸⁾	2019 ⁽⁹⁾	2021 ⁽¹⁰⁾	2022 ⁽¹¹⁾	2023 ⁽¹²⁾
celulose regenerada	36	27,9	28	27	27	36				11			
ésteres de celulose	8	5,8	7	5	5	4	33	31	32	11	11	33	31
PHAs	88,1	18,6	33,6	33	34	147	67	49	30	29	90	137	118
PLA	112,5	187,0	187,6	180	207	216	212	212	218	123	117	311	424
PBAT							104	103	152		37	99	202
PBSu							116	101	97		42	97	100
misturas de amido	122,9	131,2	159,6	179	170	125	428	386	384	53	157	372	414
misturas de PLA	8					35							
PESTs biodegradáveis	56,5	116,1	191,8	171	170	144				145			
bio-PE	200	199,7	200,2	194	200	450	200	199	201	55	73	266	238
bio-PET	50	451,7	543,2	585	601	290	948	540	562	1678	622	483	498
bio-PP						-					47	37	
bio-PU	7,5	4,6	15,4	22	19	18	1714	189	19	26	867	184	21
bio-PVC						120							
bio-PA	35	18,6	33,6	77	93	75	146	244	245	26	97	259	270
PEF						-					68	71	
PTT				108	120		191		194	48			197

Fontes: (1) (European Bioplastics, 2018a); (2) (European Bioplastics, 2019c); (3) (Plastemart.com, 2011); (4) (Byun and Kim, 2014); (5) (Lackner, 2017); (6) (Aeschelmann and Carus, 2015a); (7) (Aeschelmann and Carus, 2015b); (8) (European Bioplastics, 2017e); (9) (European Bioplastics, 2017d); (10) (European Bioplastics, 2018a); (11) (Aeschelmann and Carus, 2015b; European Bioplastics, 2018a); (12) (Aeschelmann and Carus, 2017; European Bioplastics, 2018a)

Tabela A-7 – Capacidade de produção global, em kt/ano e em percentagem (%), de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis por sector de mercado.

Ano	2009 ⁽¹⁾	2010 ⁽¹⁾	2011 ⁽¹⁾	2012 ⁽²⁾	2013 ⁽³⁾)	2014 ⁽⁴⁾	2015 ⁽⁴⁾	2016 ⁽⁵⁾		2017 ⁽⁶⁾		2018 ⁽⁷⁾		2019 ⁽⁷⁾	2020 ⁽⁷⁾	2021 ⁽⁸⁾		2022 ⁽⁹⁾		2023 ⁽¹⁰⁾	
Sector/Capacidade Produção	kt/ano							%	kt/ano	%	kt/ano	%	kt/ano	kt/ano	%	kt/ano	%	kt/ano	%	kt/ano	%
Embalagens	-	-	-	960	1092	1149	-	39	1618	58	1198	58	1217,5	-	-	42	2543	58	1415,2	57	1502,5
Bens de consumo				81	103	126		22	904	7	144,9	7	143,5			21	1268	8	195,2	7	196
Automóvel e transportes				130	85	94		14	567	7	152,1	7	155			13	821	7	170,8	6	166
Edifícios e construção				2,5	16	20		14	566	4	76,5	4	76,5			13	807	4	97,6	4	92,5
Têxtil				101	167	186		6	233	11	217,7	11	239			5	300	10	244	11	279,5
Agricultura e horticultura				84	89	107		3	117	5	109,5	6	119,5			2	123	5	122	6	150
Electrónica				7	5	6,7		1	27	2	35	2	34			1	54	2	48,8	2	56,5
Revestimentos e adesivos				-	-	-		-	-	-	-	5	102,5			-	-	-	-	5	140
Outros				30	64	7,6		3	124	6	120,8	1	21			3	194	6	146,4	1	31
Total	249	1016	1161	1395,5	1622	1697	2028	100	4156	100	2054,5	100	2108,5	2194	2216	100	6110	100	2440	100	2614

Fontes: (1) (Equity Company Note, 2018; European Bioplastics, 2018a); (2) (European Bioplastics, 2019d); (3) (Byun and Kim, 2014); (4) (Lackner, 2017); (5) (Aeschelmann and Carus, 2015a); (6) (Aeschelmann and Carus, 2015b); (7) (European Bioplastics, 2017e); (8) (European Bioplastics, 2017d); (9) (European Bioplastics, 2018a); (10) (Aeschelmann and Carus, 2017)

Tabela A-8 – Capacidade de produção global, em milhões de toneladas por ano (Mt/ano) e em percentagem (%), dos diferentes tipos de plásticos em 2015

Produção global/Materiais	bioplásticos	PET	PE	PP	PS	PVC	PU	fibras (PEST, PA e acrílico)	Outros
%	0,53	8,66	30,45	17,85	6,56	9,97	7,09	15,49	3,4
Mt/ano	2,028	33	116	68	25	38	27	59	12,972

Fontes: (Geyer et al., 2017; Lackner, 2017)

Tabela A-9 – Preço global de biopolímeros (não-)biodegradáveis e petroquímicos biodegradáveis, em euros por quilograma de polímero (€/kg).

MATERIAL /ANO	2003	2009	2010	2012	2016	2017	2018	2019
PVC		0,85-0,93 ⁽⁸⁾	1,08-1,17 ⁽⁸⁾	1,16-1,3 ⁽⁸⁾	0,84-0,92 ⁽⁸⁾	1,73-2,89 ⁽⁵⁾ 0,89-0,98 ⁽⁸⁾	0,91-1,01 ⁽⁸⁾	0,86-0,96 ⁽⁸⁾
PC		2,15-2,55 ⁽⁸⁾	2,65-3 ⁽⁸⁾	2,75-3,3 ⁽⁸⁾	0,27-3 ⁽⁸⁾	2,47-7,1 ⁽⁵⁾ 3,2-3,65 ⁽⁸⁾	3,65-4,05 ⁽⁸⁾	2,95-3,35 ⁽⁸⁾
PU	4,4-5,4 ⁽³⁾					4,89-12,39 ⁽⁵⁾		
PET		1,1-1,15 ⁽⁸⁾	1,26-1,37 ⁽⁸⁾	1,11 ⁽⁸⁾	0,85-1,05 ⁽⁴⁾	0,99-3,24 ⁽⁵⁾ 1,17 ⁽⁸⁾	1,36 ⁽⁸⁾	1,19 ⁽⁸⁾
PE, PEBD e PEAD		0,84-0,91 ⁽⁸⁾	1,2-1,37 ⁽⁸⁾	1,2-1,35 ⁽⁸⁾	1,4-1,51 ⁽⁸⁾	1,18-9,29 ⁽⁵⁾ 1,3-1,46 ⁽⁸⁾	1,29-1,46 ⁽⁸⁾	1,17-1,32 ⁽⁸⁾
PP	1,5-2,5 ⁽³⁾	0,8-0,92 ⁽⁸⁾	1,34-1,45 ⁽⁸⁾	1,29-1,39 ⁽⁸⁾	1,18-1,3 ⁽⁸⁾	1,08-4,4 ⁽⁵⁾ 1,3-1,42 ⁽⁸⁾	1,42-1,52 ⁽⁸⁾	1,37-1,49 ⁽⁸⁾
PS		0,92-1 ⁽⁸⁾	1,33-1,45 ⁽⁸⁾	1,46-1,63 ⁽⁸⁾	1,44-1,61 ⁽⁸⁾	1,68-16,85 ⁽⁵⁾ 1,46-1,63 ⁽⁸⁾	1,55-1,71 ⁽⁸⁾	1,34-1,5 ⁽⁸⁾
PA	1,3-1,6 ⁽³⁾	2,1-2,4 ⁽⁸⁾	2,9-3,15 ⁽⁸⁾	3,1-3,3 ⁽⁸⁾	2,5-2,7 ⁽⁸⁾	2,23-11,9 ⁽⁵⁾ 2,95-3,25 ⁽⁸⁾	2,69-11,33 ⁽⁵⁾ 3,8-4,05 ⁽⁸⁾	3,8-4,15 ⁽⁸⁾
à base de celulose	3,3 ⁽¹⁾ 3-4 ⁽³⁾							
celulose microbial	20 ⁽¹⁾							
celulose regenerada	3,36 ⁽¹⁾ 6 ⁽³⁾							
CA	3,31 ⁽¹⁾	3-6 ⁽²⁾			5 ⁽⁴⁾			
à base de amido	3 ⁽¹⁾ 1 ⁽³⁾		2,14-6 ⁽⁶⁾	2,14-6 ⁽⁶⁾ 3,4-5,1 ⁽⁵⁾	2,14-6 ⁽⁶⁾			
TPS	0,6 ⁽¹⁾							0,59 ⁽⁷⁾
PHAs		3,2-15 ⁽²⁾	4-5,5 ⁽⁶⁾	4,3-4,6 ⁽³⁾ 4-5,5 ⁽⁶⁾	5 ⁽⁴⁾ 4-5,5 ⁽⁶⁾	4,5-5,5 ⁽⁹⁾		
PHB	10-20 ⁽¹⁾		2,5-5 ⁽¹⁾					
PHBV	10-12 ⁽¹⁾		3-5 ⁽¹⁾	4,1-4,3 ⁽⁶⁾				
PHBHx			2,5					
PLA	3 ⁽¹⁾ 2,2 ⁽³⁾	1,5-1,9 ⁽²⁾	1,5 ⁽¹⁾ 1,7-6 ⁽⁶⁾	1,5-2 ⁽³⁾ 1,7-6 ⁽⁶⁾	2 ⁽⁴⁾ 1,7-6 ⁽⁶⁾	1,89-5,88 ⁽⁵⁾		
bio-PA	2,75 ⁽¹⁾				3-3,3 ⁽⁴⁾			
bio-PESTs		3,2-6 ⁽²⁾						
bio-PE			1,6-2 ⁽⁶⁾	1,6-2 ⁽⁶⁾	1,8-2,1 ⁽⁴⁾ 1,6-2 ⁽⁶⁾			
bio-PP					2,4-2,6 ⁽⁴⁾			
bio-PU	2,3 ⁽¹⁾							
PCL		4,5-6 ⁽²⁾						
PTT	2,3 ⁽¹⁾ 1,45 ⁽³⁾				4 ⁽⁴⁾			
PBSu	3,5-5 ⁽¹⁾		3 ⁽¹⁾		4 ⁽⁴⁾			
PBSuA					3,5 ⁽⁴⁾			
PBAT	2 ⁽¹⁾							
misturas de amido	1,5-4,5 ⁽¹⁾	2-5,5 ⁽²⁾		3,4-5,1 ⁽³⁾	2-4 ⁽⁴⁾			
misturas de PLA		4,5-6 ⁽²⁾						

Fontes: (1) (European Bioplastics, 2019c); (2) (European Bioplastics, 2017e; Plastics Europe, n.d.; Plastics Insight, 2017); (3) (Crank et al., 2005); (4) (Aeschelmann and Carus, 2017); (5) (OECD, 2014); (6) (Van den Oever et al., 2017); (7) (Plastics Insight, 2017); (8) (de Guzman, 2010) preços dos *primary plastics* em Junho de cada ano; (9) (Plasticker, 2019)

Tabela A-10 – Preços médios globais das diferentes matérias-primas dos plásticos, em €/kg.

matéria-prima/ano	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
açúcar ⁽¹⁾	0,34	0,35	0,41	0,37	0,29	0,28	0,27	0,36	0,32	0,23	0,25
milho ⁽¹⁾	0,11	0,14	0,21	0,23	0,20	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,15
trigo ⁽¹⁾	0,14	0,17	0,23	0,24	0,24	0,21	0,18	0,15	0,15	0,18	0,18
óleo de soja ⁽¹⁾	0,61	0,73	0,92	0,94	0,80	0,68	0,68	0,74	0,75	0,67	0,67
soja ⁽¹⁾	0,30	0,34	0,39	0,46	0,41	0,37	0,35	0,37	0,35	0,33	0,32
madeira ⁽¹⁾	0,19	0,21	0,28	0,28	0,23	0,21	0,22	0,25	0,24	0,23	0,24
algodão ⁽¹⁾	1,03	1,72	2,39	1,53	1,50	1,38	1,40	1,48	1,64	1,71	1,56
polpa de celulose ⁽¹⁾	0,47	0,66	0,65	0,59	0,62	0,66	0,79	0,79	0,78	0,74	0,78
lã ⁽¹⁾	4,95	6,18	8,62	9,40	8,41	7,79	8,37	9,19	-	-	-
petróleo ⁽¹⁾	0,32	0,37	0,47	0,51	0,49	0,45	0,29	0,24	0,29	0,36	0,35
petróleo (WTI) ⁽²⁾	0,35	0,45	0,54	0,54	0,56	0,53	0,28	0,25	0,29	0,37	0,33
petróleo (€/m ³) ⁽²⁾	470,55	603,70	720,67	714,37	744,22	707,68	370,06	331,02	386,11	492,95	433,88

Fontes: (1) (Probst, n.d.); (2) (Johnston et al., 2018)

Tabela A-11 – Preço relativo dos diferentes tipos de biomassa face ao preço do petróleo, em 2018 e 2019.

	cana de açúcar ⁽¹⁾	açúcar ⁽¹⁾	milho ⁽¹⁾	trigo ⁽¹⁾	beterraba ⁽²⁾	óleo de soja ⁽¹⁾	soja ⁽¹⁾	batata ⁽²⁾	cavacos ⁽³⁾	madeira ⁽¹⁾	algodão ⁽¹⁾	polpa de celulose ⁽¹⁾	petróleo ⁽¹⁾
2018	2,06	0,64	0,38	0,49	1,55	1,83	0,92	1,41	-	0,63	4,69	2,04	1,00
2019	1,79	0,72	0,44	0,52	1,78	1,93	0,94	1,46	0,13	0,70	4,51	2,24	1,00

Fontes: (1) (Index Mundi, n.d.); (2) (Macrotrends, 2019); (3) (Index Mundi, n.d.)

Tabela A-12 – Empresas e fornecedores de biopolímeros biodegradáveis e não degradáveis e de petroquímicos biodegradáveis. Aplicações dos polímeros e ano em que surgiram.

MATERIAIS	EMPRESA	APLICABILIDADE	FONTE
à base de celulose	Innovia Films (RU)	Celofane, papel de doces, talheres	(Elnashar, 2011; Van den Oever et al., 2017)
celulose microbial	Weyerhauser (EUA), Ajinimoto (Japão) e BioFill (Espanha)	Medicina	(Bassas, 2018; Crank et al., 2005)
celulose regenerada	Lenzing e Accordis	Filmes (celofane) ou como fibra (viscose), liocel, tecnologias de revestimento de celulose	(Crank et al., 2005; Wolf et al., 2005; Woodings, 2001)
CA	UCB, Eastman, IFA, FMC Corp. e Mazzucchelli (Itália)	Filmes de embalagem, cabos de ferramentas, frascos de perfume, lentes e armações de óculos, escovas de dente, saltos de sapato, brinquedos, recipientes de óleo, fibras têxteis, filtros de cigarro, eletrodomésticos, escudos, filmes para fitas de fotografia e gravação, lacas, revestimentos de proteção para papel, metal e vidro	(Harper, 2004; Harper and Petrie, 2003; Kantoviscki, n.d.; Mark, 1999; Wolf et al., 2005)
CAB	Eastman Chemical Co., RTP Co. e FMC Corp.	Canetas, volantes, cabos de ferramentas, óculos de proteção (viseiras), máquinas fotográficas, claraboias, lacas e revestimentos	(Harper, 2004; Harper and Petrie, 2003; Mark, 1999)
CAP	Eastman Chemical Co., RTP Co. e Rotuba Extruders Inc.	Volantes, telefones, eletrodomésticos, candeeiros, buchas, canetas, escovas de dentes, filme para embalagens, tubos, tampas de motor, cabo de escova, protetores faciais	(Harper, 2004; Harper and Petrie, 2003)
CN	Dow Chemicals	Canetas de aparo, cabo de ferramentas e de pincéis, armações de óculos, filme de película, revestimentos de proteção e laca decorativa, acabamentos em couro, adesivos para tecidos e para uso doméstico, explosivos e propulsores	(Chemical Retrieval on the Web, 2019f; Harper and Petrie, 2003; Mark, 1999)
EC	Union Carbide Corp.	Peças de extintores e de eletrodomésticos	(Harper and Petrie, 2003)
CT	Akzo Nobel Chemicals Inc. e Raffi & Swanson, Inc.	Capas de livros, fitas de gravação magnética, filme retroprojeto e vários tipos de embalagem	
à base de amido	Novamont, Rodenburg (Holanda), National Starch and Chem. (EUA), BIOP (Alemanha), e Biotec (Alemanha)	Embalagens, itens descartáveis de cuidados pessoais e de higiene, brinquedos, sacos de compras, filme mulch/tela	(Crank et al., 2005; Harper and Petrie, 2003)
TPS	Chinese Company e Biotec (Alemanha)	Copos, tigelas, garrafas, talheres, caixas de ovos, palhinhas sacos descartáveis e sacos de lixo, filme mulch/tela	(Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Crank et al., 2005)
quitina quitosana	SFly	Biomédica; indústrias alimentar e têxtil; agricultura e proteção ambiental (tratamento de águas); filmes com estíveis e revestimentos	(Elsabee and Abdou, 2013; Mark, 1999)
TPC	Agratech (EUA), Heppe Medical Chitosan GmbH (Alemanha) e G.T.C. Bio Corp. (China)	Filmes (biomédica, cosmetologia, tratamento de águas residuais) e revestimentos de alimentos ou filmes comestíveis, filmes agrícolas	(Harper and Petrie, 2003; Markets and Markets, 2018)
soja	Urethane soy systems co (Holanda)	Painéis de veículos	(Harper and Petrie, 2003; Tokiwa et al., 2009)
PHAs	Yield10Bioscience	Medicina, produtos de higiene (tampões), embalagens de produtos alimentares, embalagens de detergentes, filme e mulch/tela, calçado, revestimentos e propriedades adesivas	(Bastos, 2007; Elnashar, 2011; Harper and Petrie, 2003; Wolf et al., 2005)
PHB	Biomer (Alemanha) e Mitsubishi Gas (Japão)	Coberturas não tecidas, produtos de higiene (fraldas e pensos higiênicos), filmes hospitalares, artigos de mesa descartáveis, filme/tela mulch, sacos de compras e embalagens em geral	(Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Crank et al., 2005; Harper and Petrie, 2003)
PHBV	ICI Americas Inc., Biomer (Espanha), Yield10Bioscience	Garrafas, frascos de óleo, medicina	(Crank et al., 2005; Harper and Petrie, 2003; Mohanty et al., 2000)
PHBHx	Procter & Gamble (EUA) e Kaneka (Japão)	Filmes, utensílios de moldagem por injeção, copo de papel revestido, sacos de plástico, filmes agrícolas, revestimentos	(Crank et al., 2005; Harper and Petrie, 2003; Mohanty et al., 2000)
PLA	NatureWorks, Pyramid, Venture (Holanda), Hycaid (Holanda), Toyota (Japão) e Lacea (Japão)	Medicina, embalagens de alimentos (película aderente), veículos, electrónica, utensílios domésticos e tecidos, artigos de mesa descartáveis, filme/tela mulch, sacos de compras/lixo, artigos de vestuário, produtos femininos de higiene e fraldas, revestimentos	(Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Crank et al., 2005; Elnashar, 2011; Harper and Petrie, 2003; Rudnik,

MATERIAIS	EMPRESA	APLICABILIDADE	2013)
			FONTE
PGA	Corbion e Teleflex Inc (EUA)	Medicina, embalagens de alimentos (película aderente), filme de embalagem para produtos sensíveis ao oxigênio, extração de gás de xisto e outros processos industriais	(Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Harper and Petrie, 2003; Middleton and Tipton, 2000)
PEF	Avantium (Holanda)		
PA10	DuPont, Tate and Lyle (RU), Vestamid e Arkema	-	(Bioplastic News, 2019)
PA11	Arkema		(Elnashar, 2011)
bio-PBS	Mitsubishi Chemical (Japão)	Filme mulch/tela e cápsulas de café	(Chemical, 2019)
bio-PESTs	-	Sacos de compras, embalagens de vegetais/frutas e de produtos congelados, redes biodegradáveis, cartões revestidos, espuma de partículas e cápsulas de café	(Van den Oever et al., 2017)
bio-PE	Braskem (Brasil)	Sacos de compras, películas de embalagens, garrafas de laticínios, papelão revestido para embalagem de laticínios e tampas	(Elnashar, 2011; Van den Oever et al., 2017)
bio-PP	Neste e LyondellBasell (Holanda)		
bio-PEBD		-	(Bioplastic News, 2019)
bio-PBAT	BASF		(Crank et al., 2005)
bio-PBSu	Mitsubishi Chemical (Japão), Showa HighPolymer (Japão) e Korea's SH	Embalagens	(Crank et al., 2005)(Bastos, 2007)
bio-PU	metzeler schaum (Alemanha)	Mobilia	(Crank et al., 2005)
bio-PVC	Solvay	-	(Elnashar, 2011)
PCL	Union carbide (EUA)	Paletes de espuma para comida, enchimento e sacolas/mochilas, filmes, formulação de poliésteres biodegradáveis, formulação de copolímeros em bloco elastomérico, formação de diol para extensão por di-isocianato	(Harper and Petrie, 2003; Mark, 1999)
PTT	DuPont, Tate and Lyle	Fibras para confecções e carpetes, têxteis, filmes, embalagens, frascos e garrafas	(Bioplastic News, 2019; Rudnik, 2008)
PBSu	Showa Highpolymer (Singapura)	Filme mulch, película de embalagens, sacos, produtos de higiene, edifícios, veículos, mobília, electrónica, utensílios domésticos, embalagens de alimentos (descartáveis), vasos para plantas, redes de pesca e linhas de pesca	(Chemical Retrieval on the Web, 2019a; Crank et al., 2005; Harper and Petrie, 2003)
PBSuA	BASF e Eastman (EUA)	Embalagens descartáveis, invólucro descartável de produtos alimentares, talheres, embalagens de alimentos, filmes agrícolas, sacos do lixo, sacos das compras, sacos compostáveis, laminação de filmes para embalagens rígidas de alimentos	(Harper and Petrie, 2003; Herrera et al., 2002; Shahlari and Lee, 2012)
PBAT			
PVAc	-	Aplicações adesivas em embalagens e colagem de madeira, bases de pastilha elástica, aglutinantes em revestimentos para papel e como acabamentos têxteis	(Mark, 1999)
misturas de amido	warner-lambert (EUA)	Sacos para resíduos alimentares, sacos de supermercado translúcidos, embalagens de vegetais e frutas, filme plástico mulch, cápsulas de café, etiquetas, espuma de enchimento	(Harper and Petrie, 2003; Van den Oever et al., 2017)
amido-PVA	Fertec (Itália)	Fins agrícolas e embalagens	(Ahmed et al., 2018; Harper and Petrie, 2003)
amido-PLA	Avebe (Holanda)	Embalagens	(Harper and Petrie, 2003)
amido-PE	Roquette (França)	-	
PLA-PBSuA/PBAT	BASF	Películas de embalagem, sacos de compras e do lixo, filme plástico mulch/tela, vasos para plantas	
PLA-PET	DuPont, Tate and Lyle (RU)	Sacos do lixo e seed mats	