

ESTUDO DE SUBSTITUIÇÃO ALTERNATIVA DE POLÍMEROS PETROQUÍMICOS¹

Mayra Gabriela Peres Leão – mayra.gabriela.leao@gmail.com

Nicole Araujo Vitale – nicole_vitale@hotmail.com

Rogério Aparecido Machado (Orientador) – rogerio.machado@mackenzie.br

RESUMO

Materiais plásticos comuns são importantes na indústria por sua diversificação na aplicabilidade, estão presentes em áreas distintas, desde o uso na área médica até automobilística, são extremamente moldáveis e o custo de produção é relativamente baixo. Esse consumo irrestrito dos plásticos provenientes dos polímeros de petróleo passou a se apresentar problemático considerando o seu volume e o tempo de degradação, além da preocupação crescente da população em relação aos impactos gerados ao meio ambiente. Atualmente, o resíduo plástico apresenta 12% de todo o resíduo sólido urbano, além de todos os empecilhos criados desde o momento da extração do petróleo para produção deste material, responsável por diversos problemas ambientais. Considerando a dependência da indústria em relação aos polímeros de petróleo, se faz necessário avaliar materiais com características similares para que se possa analisar uma possível substituição. Diante desse cenário, o seguinte trabalho tem como propósito avaliar os biopolímeros Polihidroxibutirato (PHB) e polihidroxibutirato-co-polihidroxihexanoato (PHBHx) considerando suas propriedades, aplicações e processos de produção como alternativa de substituição, parcial ou completa, dos polímeros petroquímicos, polietileno (PE) e polipropileno (PP). Os dados obtidos apresentam-se promissores, considerando as características dos materiais e o avanço da biotecnologia é possível considerar o processo de substituição viável, porém não como concorrentes diretos para troca imediata, devido principalmente a quantidade de insumos utilizados na produção e os custos de manufatura, mas os biopolímeros tendem a ganhar espaço no mercado nos próximos anos.

Palavras-chave: Petróleo. Biopolímeros. Biodegradação. Plástico. Polímeros petroquímicos.

STUDY OF ALTERNATIVE REPLACEMENT OF PETROCHEMICAL POLYMERS

ABSTRACT

Common plastic materials are important in the industry due to their diversification in applicability, they are present in different areas, from use in the medical field to the automobile industry, they are extremely moldable, and the production cost is relatively low. This unrestricted

¹ Artigo do Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Química, EE, UPM, São Paulo, 2021.

consumption of plastics from petroleum polymers has become problematic considering their volume and degradation time, in addition to the growing concern of the population in relation to the impacts generated on the environment. Currently, plastic waste represents 12% of all urban solid waste, in addition to all the obstacles created from the moment of oil extraction for this material to be produced, responsible for several environmental problems. Considering the industry's dependence on petroleum polymers, it is necessary to evaluate materials with similar characteristics so that a possible replacement can be analyzed. Given this scenario, the following work is proposed to evaluate biopolymers Polyhydroxybutyrate (PHB) and polyhydroxybutyrate-co-polyhydroxyhexanoate (PHBHx) considering their properties, applications, and production processes as an alternative to partial or complete replacement of petrochemical polymers, polyethylene (PE) and polypropylene (PP). The data obtained are promising, considering the characteristics of the materials and the advancement of biotechnology, it is possible to consider the replacement process viable, but not as direct competitors for immediate exchanges, mainly due to the amount of inputs used in production and manufacturing costs, but biopolymers tend to gain space in the market in the coming years.

Keywords: Petroleum. Biopolymers. Degradation. Plastic. Petrochemical polymers.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO HISTÓRICO

O início do século XX foi marcado por muitas inovações, entre elas, a instituição da linha de montagem e da produção em massa por Henry Ford, que revolucionou a indústria no geral e deu um grande destaque para a produção de veículos automotores. O desenvolvimento da indústria automobilística fez com que o uso do petróleo e de seus derivados como combustíveis para veículos e equipamentos industriais se tornasse cada vez mais necessário. Nesse ponto, o petróleo substituiu o carvão mineral como matriz energética e marcou uma nova fase da Industrialização.

Segundo Goldenstein e Azevedo (2006), o preço do petróleo era definido pelas “Sete Irmãs” - cartel formado pelas maiores petrolíferas do mundo: Exxon, Chevron, Gulf, Mobil e Texaco (todas norte-americanas), British Petroleum (britânica) e Royal Dutch-Shell (anglo-holandesa) - até a criação da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), fundada por Arábia Saudita, Iraque, Kuwait e Venezuela. A organização exigia maior participação dos países na decisão do preço do barril, e nos anos de 1970, decretou um aumento de 300 – 400% no preço do combustível, ocasionando uma crise econômica mundial. Após breve estabilização, o início da guerra entre Irã e Iraque em 1980 gerou um novo grande aumento no preço, e a produção do petróleo pelo Iraque - o segundo maior exportador da Opep até então — foi praticamente paralisada. Este foi apenas um dos

episódios em uma série de conflitos envolvendo o petróleo, que passou a ser utilizado como arma de pressão política e protagonizou momentos históricos.

Nesse período, diversas formas de reduzir a dependência do petróleo foram surgindo, como protótipos de carros movidos à energia elétrica e solar, e o lançamento do Programa Brasileiro de Álcool (Proálcool), que visava utilizar um combustível renovável para substituir o combustível fóssil (GOLDENSTEIN e AZEVEDO, 2006). Até que os avanços tecnológicos entre os anos 1980 e 1990 foram responsáveis pela redução dos custos de exploração e produção, tornou os modelos de carros futuristas e alternativas de substituição financeiramente inviáveis, o petróleo estabilizou-se como a principal fonte de energia mundial, e hoje a indústria petroquímica possui ampla utilização de seus derivados e torna possível a produção de milhares de produtos diariamente.

1.2 PETRÓLEO E POLÍMEROS

O Petróleo bruto é o produto da extração nas bacias petrolíferas, porém ele possui diversas impurezas e passa por processos de separação físico-químico, onde também é separado em inúmeros subprodutos, como gasolina, querosene, óleos combustíveis, etc. Após a separação da mistura complexa (petróleo) em misturas mais simples, ainda pode-se gerar outros produtos desse fracionamento, como é o caso dos polímeros, por exemplo, o eteno que pode gerar o polietileno, o propeno capaz de formar o polipropileno, entre outros.

Os primeiros materiais poliméricos descobertos na América eram de fonte natural e alguns são utilizados até os dias atuais, como a produção de borracha natural produzida através da retirada de látex das seringueiras (PITT, *et al.*, 2011). Com o desenvolvimento das descobertas de outros materiais e até mesmo da produção industrial foi possível utilizar o petróleo como matéria-prima para produção de polímeros, dando início a produção de polímeros sintéticos.

Como apontado por Landim *et al.* (2016), os polímeros apresentam uma gama de propriedades que são amplamente exploradas pela indústria segundo o objetivo da aplicação de cada um deles, mas apesar de tão bem-vistos do ponto de vista industrial, há uma grande desvantagem ambiental em seu uso: a abundância de resíduos sólidos gerados pelo descarte desses materiais.

Segundo Cordeiro *et al.* (2018), com o intuito de alcançar materiais similares com menor impacto ambiental passou-se a desenvolver os chamados biopolímeros, polímeros verdes e biodegradáveis, assim não seria necessário deixar de lado o uso deste produto. O avanço de matérias-primas alternativas ao petróleo está em ascensão nos últimos anos e a inclusão biopolímeros nesse portfólio também tem aumentado.

2 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho utilizou-se o método de pesquisa descritiva visando analisar os dados encontrados nos artigos selecionados, deste modo foi possível apresentar o contexto histórico do desenvolvimento do petróleo e seu uso. A revisão bibliográfica realizada permitiu indicar também informações sobre os polímeros de petróleo, contexto histórico, seus impactos ambientais, importância e detalhar informações de seus principais polímeros com uso de gráficos e tabelas para exemplificar os dados de consumo e destino. As literaturas encontradas foram utilizadas para apresentação das informações sobre os biopolímeros, incluindo estrutura química, aplicações e síntese, além de servirem como base para o estudo comparativo entre os polímeros sustentáveis e os petrolatos. Apesar da realização da pesquisa por fontes alternativas e variadas, é possível destacar as principais bases para o trabalho, como a ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico, como uma das principais responsáveis por trazer para a realidade brasileira diversas informações sobre as resinas plásticas, sendo muito explorada para a realização deste trabalho, a Ana Fortuna, trazendo grandes informações sobre os impactos ambientais dos plásticos e ACRRES – Application Centre For Renewable Resources, responsável por apresentar relevantes informações em relação aos polihidroxialcanoatos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DO USO DO PETRÓLEO

Como ocorre em diversos processos de exploração natural e industrial, é muito comum se avaliar prós e contras. Não poderia ser diferente com o petróleo, um recurso que pode gerar diversos subprodutos e inúmeras aplicações através deles, porém apresenta efeitos adversos de seu uso, como vazamentos durante sua extração, resíduos sólidos de seus derivados e problemas na atmosfera com a poluição gerada (CORDEIRO *et al.*, 2018).

O vazamento de 750 milhões de litros de petróleo no Golfo do México ocorrido em 2010 é ainda muito falado nas escolas, e notícias como um grande exemplo do que pode voltar a acontecer com a exploração deste recurso. Foram diversas as consequências ambientais causadas nesse evento, o óleo se espalhou rapidamente pelo mar acabando com a fauna e a flora dessa região marancial e afetou a população que habitava a área relativamente próxima ao ocorrido, prejudicando os trabalhadores que pescavam naquela região.


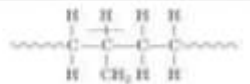
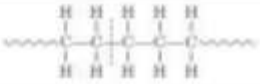
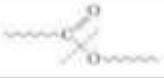
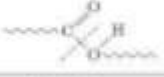

Além do derramamento do combustível no oceano, prejudicial à vida marinha, e a produção de gases através de sua queima que poluem a atmosfera, o produto também dá origem ao plástico, formado em sua maioria por polipropileno, que apresenta um longo processo de decomposição.

Segundo a PlasticsEurope (2018) citado por Fortuna (2020), o plástico passou a ser produzido em larga escala a partir dos anos de 1950, e sua produção global atingiu 348 milhões de toneladas no ano de 2017. É esperado que no ano de 2023 sejam produzidas 7,8 milhões de toneladas somente no Brasil (ABIPLAST, 2017). Isso porque os polímeros apresentam excelentes propriedades, como resistência química e fácil moldagem, que conferem ao produto características como flexibilidade, leveza e resistência — e o tornou um material prático e indispensável para o dia a dia das pessoas.

Por mais que a maioria dos plásticos tenha uma vida útil curta nos mercados, levam centenas de anos para se decompor, visto que materiais poliméricos apresentam alta estabilidade química e microbiológica devido à longa cadeia de hidrocarbonetos, assim como uma característica apolar, que os tornam insolúveis em água. Formados por ligações covalentes, fortes e muito difíceis de serem rompidas, há dificuldade por parte dos microrganismos para sua decomposição (KLRBAS *et al*, 1999; TORIKAI e HASEGAWA, 1999 apud FILHO e SANFELICE, 2018). Tais características são extremamente positivas ao desejo de obter um material altamente resistente, mas vira um grande problema devido à quantidade de lixo plástico que vem sendo produzido.

Para que os plásticos de vida útil muito curta, como as embalagens, se decomponham, é necessário que sejam submetidos a um ataque enzimático, e para isso, eles devem conter grupos funcionais específicos. De acordo com a figura 1, para ser degradável, o polímero precisa conter insaturação ou ter átomos de carbono terciário, e para ser biodegradável, deve apresentar cadeia sem ramificação ou com grupos funcionais éster, amida ou acetal (MANO e MENDES, 2013, p. 24).

Figura 1. Degradabilidade ambiental dos polímeros.

Resistência à degradação ambiental	Requisito necessário na cadeia	Exemplo de cisto molecular
Degradável	Ligação insaturada	
	Átomo de carbono terciário	
Degradável e biodegradável	Cadeia sem ramificação	
	Ligação Éster	
	Ligação Carbonila	
	Ligação Acetal	

Fonte: Adaptado MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luis Claudio. A natureza e os polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2013.

Os plásticos também acabam interferindo negativamente nos processos de compostagem e estabilização biológica, podendo acarretar a morte de milhões de seres vivos, principalmente espécies marinhas, pois é um material muito leve, que pode ser facilmente arrastado e ingerido pelos animais, que muitas vezes os confundem com o alimento. Esse material possui alto poder de adsorção de poluentes e substâncias tóxicas, e as toxinas se perpetuam na cadeia alimentar ao ser ingerido, causando a morte do animal (FILHO e SANFELICE, 2018).

3.2 COVID-19 E O CONSUMO DE PLÁSTICOS

No ano de 2020, a pandemia da Covid-19 surpreendeu a todos e o mundo se viu obrigado a tomar medidas intensas de prevenção contra esse vírus letal. Dentre as principais medidas, destaca-se o uso de máscaras, a higienização frequente das mãos e o isolamento social.

A alta demanda global por equipamentos de proteção individual (EPIs) causou um aumento significativo no consumo de plástico, dado que estudos indicaram que este ainda era a solução mais confiável e acessível de proteção para uso pessoal, e os polímeros foram vistos como um valioso material na produção de embalagens plásticas descartáveis e equipamento médico de proteção individual. Por conta disso, diversos países suspenderam proibições e limitações sobre o uso de plástico e como consequência, aumentaram-se os volumes de resíduos gerados (KONOV, 2020).

Além disso, com o isolamento social, as pessoas deixaram de frequentar bares, restaurantes e lanchonetes, e os gastos com serviços de delivery (entregas em domicílio) apontaram um crescimento de 187% durante o ano de 2020, segundo um estudo da Mobills Labs - startup de gestão e finanças pessoais - citado pelo jornal Metrôpoles. A alta nas entregas de alimentos também contribuiu para a geração exagerada de resíduos plásticos, uma vez que sacolas, talheres, pratos, copos, sachês e canudos descartáveis quase sempre acompanham as entregas.

3.3 A IMPORTÂNCIA DOS POLÍMEROS NA SOCIEDADE

Com informações sobre os danos ambientais causados pelos polímeros petroquímicos, pode-se imaginar que seria mais fácil apenas retirar esse material de circulação. Diante disso, se faz necessário entender a importância dos polímeros na sociedade e porque simplesmente suspender seu uso não é viável, apontando para a necessidade de substituição deste produto. Desde o início da utilização dos derivados de petróleo como polímeros, diversas mudanças tecnológicas foram realizadas. Dessa forma, pode-se afirmar que os plásticos, borrachas e fibras sintéticas

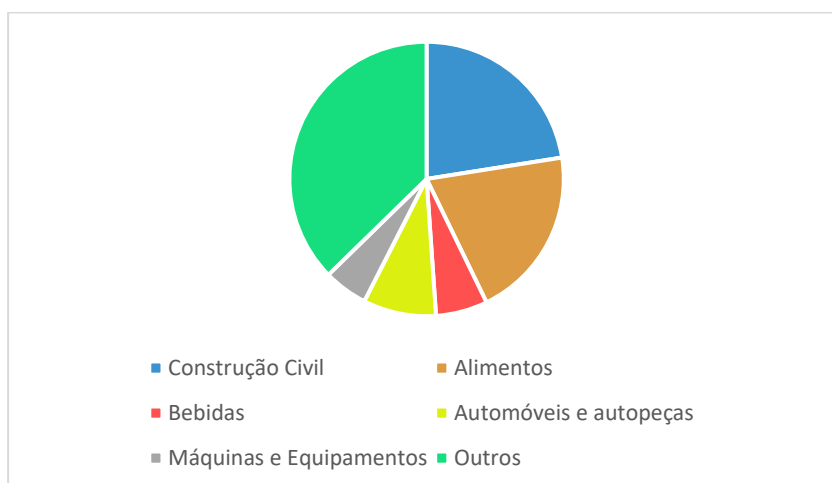
revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivo, eletroeletrônico, têxtil, farmacêutico, de embalagens, da medicina, entre outros (NUNES e LOPES, 2014, p. 39).

Eles estão presentes no dia a dia das pessoas de forma abrangente, como em embalagens alimentícias, no revestimento de tubos de exploração e refino de petróleo em águas profundas, como revestimento de aeronaves e foguetes espaciais, em equipamentos médico-hospitalares ou próteses humanas, em painéis fotovoltaicos, chips de identificação de rebanhos e em outros diversos produtos que exigem tecnologia de última geração para sua fabricação. Essa gama de aplicações se dá na capacidade dos materiais poliméricos de substituir materiais para manter ou aperfeiçoar o desempenho técnico e qualidade dos produtos.

Os polímeros foram responsáveis por dar mais segurança, qualidade de vida e praticidade à sociedade, uma vez que é capaz de diminuir e dar leveza aos produtos eletrônicos, por tornar os automóveis mais eficientes e econômicos em termos de consumo energético, por possibilitar a comercialização de alimentos entre continentes em embalagens que prorrogam seu período de validade, para evitar a necessidade da realização de cirurgias periodicamente para a troca de próteses desgastadas pelo tempo, etc. (PERFIL, 2012).

Entre os setores brasileiros que mais consomem plásticos em sua composição, 22,5% são apontados na construção civil, 20,3% no setor de alimentos e 8,6% no setor de automóveis e autopeças. Pode-se observar no gráfico 1 que além desses setores, os polímeros são amplamente utilizados em uma série de outros, e que apenas suspender a produção de polímeros para evitar seus impactos ambientais representaria a quebra do setor industrial no geral.

Gráfico 1. Principais setores consumidores de plásticos em 2017.

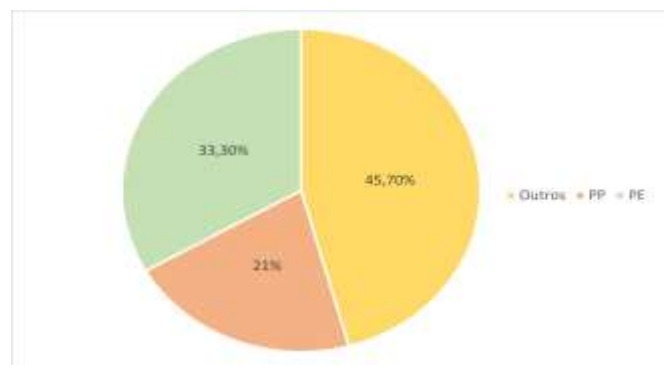


Fonte: Adaptado de PERFIL, 2019.

Os polímeros movimentam a economia mundial através de sua exportação e importação. Os principais produtos exportados pelo Brasil são laminados de polietileno não reforçado, caixas e engradados, laminados de polipropileno, tubos umbilicais, laminados reforçados de resina melamina e baldes para transporte; e os principais produtos importados pelo Brasil são garrafas e frascos, laminados de polietileno não reforçados, laminados de polipropileno, fitas autoadesivas grossas, revestimentos de piso de PVC e utensílios de cozinha. (NUNES e LOPES, 2014, p. 45).

Conforme o gráfico 2, os polietilenos de alta densidade, de baixa densidade e linear de baixa densidade (PEAD, PEBD e PELBD) são classificados juntos e totalizam 33,3% do consumo nacional, seguido pelo polipropileno com 21% (PERFIL, 2019).

Gráfico 2. Consumo de Plástico no Brasil.



Fonte: Adaptado de PERFIL, 2019.

3.4 PRINCIPAIS POLÍMEROS DE PETRÓLEO

3.4.1 Polipropileno

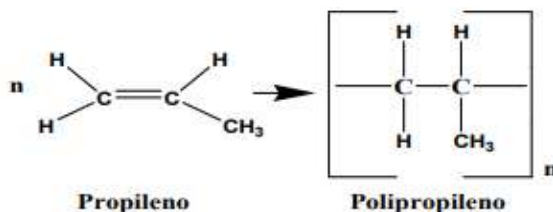
O polipropileno (PP) é um polímero derivado dos monômeros de propileno ou propeno sendo classificado como *commodity*, um bem de consumo mundial com grande volume de comercialização. Representa cerca de 21% das resinas consumidas no Brasil e é muito utilizado como matéria-prima para produção de diversos produtos, principalmente na construção civil, embalagens e peças automobilísticas (ABIPLAST, 2019).

O PP foi um dos primeiros polímeros sintéticos descobertos. Há contradições em relação a sua real descoberta, porém sabe-se que ocorreu na década de 50 e impulsionou diversos outros estudos em sequência. Pouco depois de sua primeira síntese em bancada, a produção passou a ser realizada em escala comercial, pois se percebeu rapidamente o potencial deste material (PETRY, 2011).

O processo de produção comercial inicialmente surge com 4 categorias de polimerização em sistema heterogêneo: emulsão, suspensão, interfacial e em fase gasosa. Após esse processo, os monômeros, moléculas constituídas por um único mero, se ligam em cadeia e assim se formam os

polímeros, como pode-se observar na figura 2, o polipropileno sendo formado através do propileno (FERNANDES, 2021).

Figura 2. Polimerização de Polipropileno.

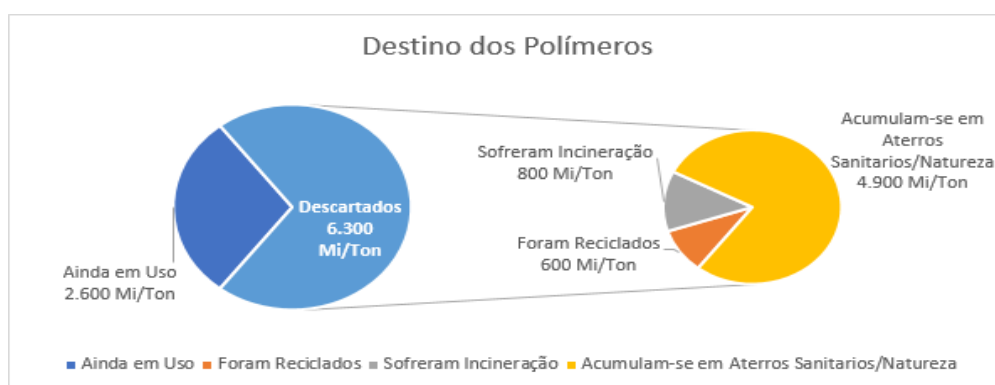


Fonte: Nascimento, *et al* (2019).

De acordo com Souza (2019), as propriedades químicas tornam o PP um grande atrativo para a industrialização. Este material apresenta uma boa durabilidade, resistência química e à solventes, baixo custo e flexibilidade, além da baixa densidade, uma característica interessante para indústria automobilística, pois permite a diminuição do uso de combustível se comparado a materiais mais densos exercendo a mesma aplicação que o polipropileno.

Apesar de a durabilidade ser um grande aliado ao processo de fabricação, é também um dos maiores inimigos quando se analisa do ponto de vista ambiental. O resíduo de plástico representa atualmente cerca de 12% de todos os resíduos sólidos urbanos, e cerca de 242 milhões de toneladas de plástico são gerados anualmente (WORLD BANK, 2018). Boa parte deste consumo exorbitante se dá por conta da aplicação dos plásticos onde a vida útil é baixa em relação ao tempo que passa na natureza, conforme indicado na figura 3.

Figura 3. Destino do Polímero.

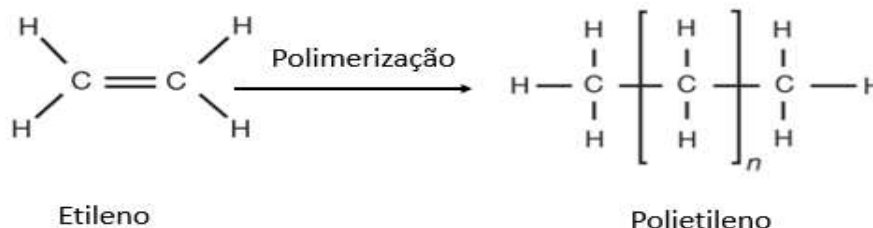


Fonte: Adaptado de Science Advances, 2017.

3.4.2 Polietileno

O Polietileno (PE) foi a primeira molécula do grupo de poliolefinas descoberta, em 1933 (GOBBI, 2017). São hidrocarbonetos que possuem um par de átomos de carbono unidos por uma ligação dupla, polímero derivado do monômero de etileno, conforme apresentado na figura 4.

Figura 4. Polimerização de Polietileno.



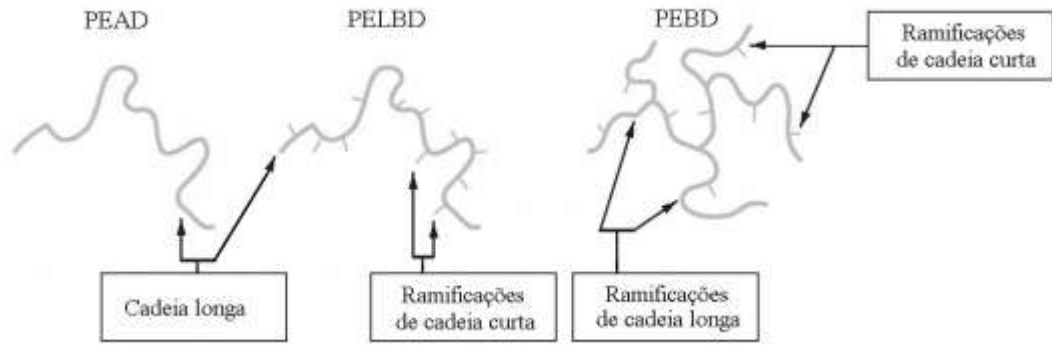
Fonte: Adaptado de SHARPE, 2015.

Segundo Coutinho, F. M. B. *et al* (2003) podemos dividir o PE em cinco diferentes categorias: Polietileno de baixa densidade (PEBD), Polietileno de alta densidade (PEAD), Polietileno linear de baixa densidade (PELBD), Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e Polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD). A comercialização foca em três dos tipos de Polietileno, PEBD, PELBD e PEAD, e a produção ocorre de maneiras diferentes para cada um deles, conferindo diferentes características estruturais, ramificações que alteram suas propriedades e a partir disso são destinadas às áreas que as especificidades sejam mais bem aproveitadas (GOBBI, 2017).

O PEAD, polietileno puro, possui um elevado grau de cristalinidade em relação às outras derivações de PE, e essa característica é diretamente responsável pelo aumento de rigidez, resistência à tração e ao impacto. (BORGES, 2018).

O PEBD possui a estrutura com diversas ramificações de cadeia curta e longa, diferente do PELBD que possui uma longa cadeia principal e diversas ramificações de cadeia curta, o que caracteriza o PELBD mais cristalino em relação ao PEBD e essa característica confere uma temperatura de fusão cristalina e melhores propriedades mecânicas (MILANI, 2010), como mostra a figura 5.

Figura 5. Estruturas Poliméricas de PEAD, PELBD e PEBD.



Fonte: MILANI, 2010.

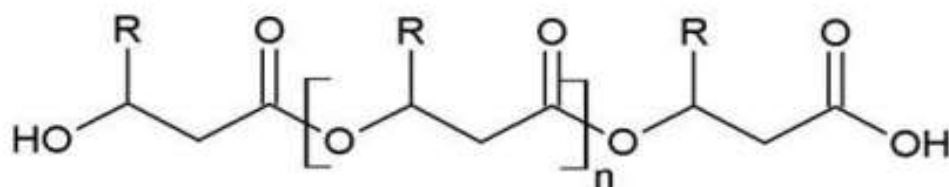
3.5 POLÍMEROS SUSTENTÁVEIS

Os biopolímeros são materiais que, ao contrário dos polímeros petroquímicos, são produzidos a partir de fontes renováveis que possuem um ciclo de vida mais curto comparado com os fósseis (BRITO *et al*, 2011). Estes bioplásticos são biodegradáveis, portanto, se decompõem em dióxido de carbono, metano e água em um curto espaço de tempo em ambientes microbiologicamente ativos, como solos, usinas de compostagem, aterros sanitários, etc., e sua degradação resulta da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas (PRADELLA, 2006).

3.5.1 Polihidroxicanoatos

Os polihidroxicanoatos (PHAs) são poliésteres termoplásticos completamente biodegradáveis em ambientes microbiologicamente ativos, produzidos por uma ampla variedade de microrganismos a partir de fontes diversas de carbono como milho, cana-de-açúcar e óleos vegetais extraídos de soja e palma, sendo todos esses produzidos em abundância no país. A figura 6 representa a estrutura do PHA produzido por essas fontes alternativas (ACRRES, 2017).

Figura 6. Molécula de PHA



Fonte: ACRRES, 2017.

O monômero hidroxicanoato está indicado entre parênteses e o R indica um radical que pode variar e formar diversas categorias de PHAs, que dependem da estrutura e do comprimento das

cadeias principal e laterais (ACRRES, 2017). Já os tipos de monômeros, polímeros e copolímeros produzidos dependem da fonte de carbono e do microrganismo que atua na molécula. Os PHAs têm uma vasta gama de propriedades por conta da facilidade de modificação dos grupos funcionais e variedade de copolímeros formados a partir dele (FONSECA, 2014).

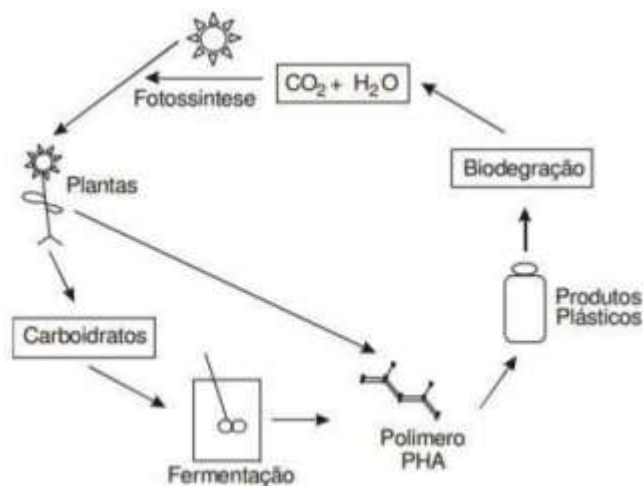
De acordo com Pradella (2006), esse material também é biocompatível, o que permite sua biossíntese a partir de bactérias originadas de diversas fontes de carbono renováveis ou não-renováveis. Essa característica também confere aplicações na área médica, como fios de sutura, moldes para engenharia de tecidos e matriz para a liberação controlada de fármacos.

A biossíntese de PHA utilizando bactérias ocorre em biorreatores e requer uma fonte de carbono em excesso e ao menos um nutriente necessário à multiplicação das células como reagente limitante (PRADELLA, 2006). O processo de polimerização utiliza a enzima PHA sintase, onde fontes de carbono são bioquimicamente transformadas em unidades de hidroxialcanoatos polimerizadas e armazenadas como inclusões insolúveis em água no citoplasma da célula (BRITO *et al.*, 2011).

Segundo Fortuna (2020), os custos de produção são bastante elevados e envolvem a escolha do microrganismo ideal e o processo de extração do polímero. Pesquisas vêm sendo realizadas em prol do desenvolvimento de novos processos que utilizem matérias-primas ainda mais baratas e novas soluções para obter rendimentos mais altos. Além disso, a extração dos biopolímeros é geralmente realizada com excesso de solventes orgânicos que se fazem necessários no processo, o que reduz o desempenho ambiental e aumenta os custos de produção.

Em questão de matéria-prima, são exigidas altas quantidades para a produção do material, e as emissões atmosféricas geradas por seu transporte, assim como a quantidade abundante de água requerida podem trazer adversidades ao meio ambiente (FORTUNA, 2020). Por outro lado, os PHAs estão inseridos em um ciclo biológico e dessa forma, atendem aos princípios da Bioeconomia Circular, como indica a figura 7.

Figura 7. Ciclo Biológico dos PHAs



Fonte: Bucci, 2013.

Segundo Fortuna (2020), durante sua biodegradação, os PHAs liberam CO_2 e H_2O que podem ser utilizados no cultivo da biomassa e reduzindo os impactos ambientais causados pela produção de suas matérias-primas. Sua biodegradação ocorre por meio de PHA depolymerase, enzimas secretadas por microrganismos capazes de hidrolisar o PHA insolúvel em água, produzindo moléculas solúveis que podem ser usadas por agentes microbiológicos. A taxa de biodecomposição dos polímeros envolve diversos fatores, como atividade enzimática, condições ambientais, população microbiana, pH, disponibilidade de oxigênio, nível de umidade, propriedades dos PHAs (área superficial, composição e cristalinidade), etc. (BUCCI, 2003).

Os PHAs apresentam propriedades físicas que se assemelham aos plásticos convencionais derivados de petróleo, que possibilitam sua utilização como substitutos. Estudos comprovam que alguns biopolímeros já são capazes de substituir integralmente alguns polímeros derivados de petróleo, como é o caso do polihidroxibutirato (PHB) como substituto para o polipropileno (PP) e o polihidroxibutirato-co-polihidroxihexanoato (PHBHx) que apresenta grande potencial para substituir polietilenos de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), assim como para o PP (PRADELLA, 2006).

3.5.2 Polihidroxibutirato

Dentre as alternativas dos biopolímeros, visando principalmente a produção de plásticos biodegradáveis, temos como opção o polihidroxibutirato (PHB), um poliéster de cadeia curta e linear saturado que pode ser produzido através de um processo biológico com bactérias alimentadas com cana-de-açúcar ou outro carboidrato, responsáveis por sintetizá-lo a partir de moléculas de ácido butírico (SCHMITZ *et al*, 2019).

Os grânulos de PHB encontrados nas células são amorfos e após isolamento tornam-se cristalinos (Brito *et al*, 2011). Apresenta propriedades similares com as do polipropileno, fazendo com que os dois tenham propriedades mecânicas parecidas, conforme indicado na figura 8.

Figura 8. Propriedades do PHB e PP

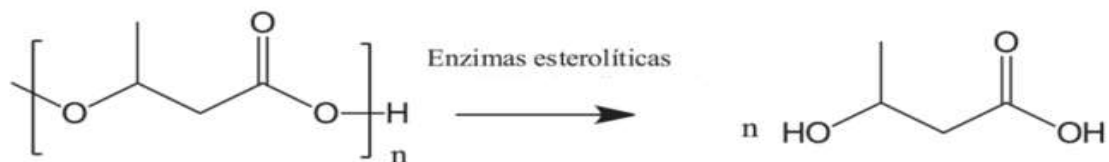
Propriedade	PHB	PP
Temperatura de Fusão (°C)	175	176
Cristalinidade (%)	80	70
Peso molecular (Daltons)	5x10 ⁵	2x10 ⁵
Temperatura de transição vítrea (°C)	4	-10
Densidade (g/cm ³)	1,25	0,905
Módulo de flexão (GPa)	4	1,7
Resistência à tração (MPa)	48	38
Alongamento (%)	6	400
Resistência à ultravioleta	boa	ruim
Resistência à solventes	ruim	boa

Fonte: Fortuna, 2020.

Não há dados concretos incluindo a degradabilidade geral de cada material, esse estudo costuma ocorrer de acordo com sua aplicação. Dados apresentados pelo no Manual da Educação - Consumo Sustentável, produzido pelo Ministério do Meio Ambiente (2005, p 118) indicam uma média de 400 anos para a decomposição do plástico convencional. O longo período se dá, pois, os fungos ou bactérias que realizam os processos de decomposição ainda não tiveram tempo hábil para desenvolver uma enzima que tenha capacidade de realizar esse processo.

Diferente do que ocorre com os polímeros petrolatos, os biopolímeros podem entrar em decomposição por métodos biológicos e enzimáticos. Apesar de possuírem uma ótima durabilidade quando armazenados em locais apropriados e resistir até a vapor e umidade, sua degradabilidade é muito superior aos polímeros de fontes fósseis. Nos biopolímeros, podemos observar uma redução significativa na massa molar numérica de sua macromolécula de 5 a 120 dias a partir do início do processo de degradação biológica (COSTA *et al*, 2015). Na figura 9 é possível observar o processo de degradação enzimática de PHB.

Figura 9. Degradação Enzimática de PHB



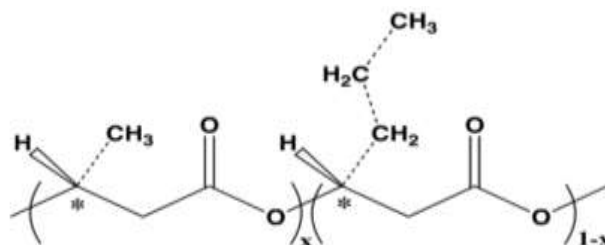
Fonte: Adaptado de Costa et al, 2015

Com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e conseqüentemente, a processabilidade do PHB, verificou-se que produção de blendas de PHB com outros polímeros cumpre bem esse papel. As blendas podem ou não ser biodegradáveis de acordo com o polímero utilizado, e são mais baratas tendo como referência o PHB puro (QUENTAL et al., 2010) e dessa forma, torna-se capaz realizar o processamento do PHB sem comprometer suas propriedades. Outra forma de aprimorar as propriedades é através da formação dos copolímeros, que serão mencionados a seguir.

3.5.3 Polihidroxibutirato-co-polihidrihexanoato

Enquanto o PHB é o principal polímero entre os PHAs, o polihidroxibutirato-co-polihidrihexanoato (PHBHx) é um de seus copolímeros, sendo uma classe de polímeros com mais de um tipo de unidade de repetição em sua composição macromolecular. O objetivo da composição da cadeia polimérica com dois ou mais meros consiste em buscar e aprimorar novas propriedades de modo que se obtenha melhores substitutos. Os copolímeros de PHA têm necessidade de uma fonte suplementar de carbono, e no caso do PHBHx, o PHB foi unido à um hidroxihexanoato para a formação de sua macromolécula, conforme indicado na figura 10. Isso se faz necessário, pois o PHB, apesar de apresentar propriedades interessantes, é um polímero duro e quebradiço, pois sofre de uma cristalinidade excessivamente alta, em torno de 60%. Também possui um alto ponto de fusão, entre 170 e 180°C que torna sua capacidade de processamento baixa já que está próxima à temperatura de decomposição térmica (LIU, 2019).

Figura 10. Estrutura molecular do PHBHx



Fonte: Liu, 2019.

A queda de cristalinidade é significativa dada que há a presença de um grupo de cadeia longa lateral do comonômero, com pelo menos 3 carbonos. Seu ponto de fusão também se encontra abaixo, em torno de 130°C e o composto apresenta propriedades físicas bem melhores (LIU, 2019).

Atualmente, a Procter & Gamble (P&G) dos Estados Unidos é o detentor da tecnologia e deram ao PHBHx o nome comercial de Nodax®, produzido em larga escala pela empresa Kaneka Co do Japão. Sua produção é feita por bactérias em biorreatores a partir de glicose e óleos vegetais, predominantemente óleo de palma (PRADELLA, 2006).

Segundo Pradella (2006), o uso dos co-substratos unidos com linhagens microbianas selecionadas e as condições controladas do biorreator modulam a composição monomérica dos PHAs e obtém novos polímeros com propriedades físicas superiores. A obtenção de novos copolímeros gera produtos com propriedades mais eficientes, como melhor flexibilidade, maior tenacidade e maior facilidade de processamento, o que possibilita o aumento da abrangência de aplicações e consequentemente, no aumento de mercado e ganhos de escala de produção (PRADELLA, 2006). Por esse motivo, o PHBHx mostra um bom potencial de substituição completo não só para o polipropileno, como é o caso do PHB, mas também para os polietilenos de baixa e alta densidade (BRITO *et al*, 2011).

Como já mencionado, os biopolímeros apresentam algumas limitações técnicas que dificultam sua processabilidade e uso como produto final. Por esse motivo, foram realizadas pesquisas para solucionar o problema, e observou-se como resultado os estudos em blendas, compósitos e nanocompósitos que são capazes de aperfeiçoar diversas propriedades (FORTUNA, 2020). Um estudo indicou que a união de PHBHx com nanocompósitos de sílica pôde aprimorar suas propriedades mecânicas, que obtiveram melhorias na rigidez e tenacidade do composto com a adição de nanopreenchimentos (XIE *et al*, 2009).

Entre as aplicações do PHBHx, podemos destacar frascos para alimentos e produtos aquosos e gordurosos, artigos de descarte rápido, filme para recobrimento de cartões, vasos para mudas, encapsulação e agente de liberação de agroquímicos, microcápsulas para liberação controlada de ativos, moldes para engenharia de tecidos, parte de fraldas e absorventes íntimos (FORTUNA, 2020).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da pesquisa serão demonstrados através da metodologia da análise de swot, demonstrado na Tabela 1, que consiste na apresentação de fatores internos e externos, divididos entre forças, fraquezas, ameaças e oportunidades, para que assim possamos definir e discutir os lados positivos e negativos da utilização do PHB e do PHBHx como substitutos alternativos dos polímeros petrolatos, e posteriormente avaliarmos se a substituição por estes materiais é viável.

Tabela 1. Análise de Swot

Fatores Internos	Forças	Fraquezas
	Insumo em abundância no país	Baixa Resistência
	Propriedades semelhantes aos plásticos convencionais	Custo de produção, transporte e investimento inicial
	Aplicações variadas	Grandes quantidades de biomassa para produção
	Substituição integral dos polímeros de petróleo	
	Biodegradável	
Biocompatibilidade para aplicações médico-veterinárias		
Fatores externos	Oportunidades	Ameaças
	Aumento do preço do petróleo	Confiança da população pelos polímeros petrolatos
	Avanço na tecnologia dos bioplásticos	Competição de terreno com agronegócio e pecuária
	Diminuição do preço dos biopolímeros	Competição com o mercado de polímeros petroquímicos
	Incentivo governamental para redução de plásticos	
	Desenvolvimento da nanociência	
Capacidade instalada das indústrias de bioplásticos		

Fonte: As autoras, 2021.

Reunindo informações previamente citadas ao longo da pesquisa, pode-se adotar como forças dos PHAs os insumos em abundância no Brasil, visto que o país dispõe de matérias-primas de baixo custo, o colocando em posição privilegiada na produção dessa classe de biopolímeros e gera um potencial de ser um grande exportador desses produtos no futuro. Além disso, os PHAs são biodegradáveis, biocompatíveis e apresentam propriedades semelhantes com a dos plásticos convencionais, especialmente o PE e PP, portanto, se tornam ótimas alternativas para a substituição de polímeros fósseis.

Como fraquezas, podemos citar a baixa resistência dos biopolímeros apresentados, se comparados com o PE e o PP. O preço da produção dos PHAs é uma das principais barreiras para a utilização desses materiais, pois seu custo é muito alto devido a fatores como matéria-prima, extração e purificação do fermentado (WOLF *et al*, 2005 apud ACRRES, 2017). Em 2014, o preço do PHA estava em torno de €4-5 por kg do biopolímero, sendo 40-50% do valor direcionado para o custo de matéria-prima, uma vez que para a produção de 1kg de produto, são necessários aproximadamente 5kg de biomassa (ACRRES, 2017). Isso nos leva à terceira fraqueza, que é a quantidade de biomassa necessária para produzir os PHAs, além do custo de seu transporte, que não só encarece o processo como também aumenta a emissão de gases na atmosfera (FORTUNA, 2020).

Voltando-se para os fatores externos, a inclusão dos biopolímeros no mercado dispõe de diversas oportunidades e uma delas é o aumento do preço do petróleo. Segundo a CNN Brasil, um dos barris de referência no mercado global, WTI, teve uma alta de 66% apenas no ano de 2021, que passou de US\$48 por barril no início do ano e chegou a US\$80 no mês de novembro, algo que não acontecia desde 2014. A CNN Brasil ainda afirma que bancos norte-americanos veem uma projeção de aumento do petróleo para US\$90-120 no primeiro semestre de 2022, e pontua que um dos fatores para o aumento do preço é a transição energética de diversos países e empresas da matriz fóssil para fontes mais limpas. A preocupação com o meio ambiente fez com que os bancos e empresas reduzissem financiamentos e investimentos às fontes fósseis. Como a diferença de custo entre as matrizes é apontada como a principal barreira da introdução dos biopolímeros no mercado, o aumento do preço do petróleo torna a competição financeira entre os dois mais justa, e as vantagens dos materiais biodegradáveis aliados à menor diferença de preço pode ser o pontapé inicial para o maior investimento nesses produtos e a quebra da hegemonia do petróleo no mercado de plásticos. Porém, o cenário pode ainda ser favorecido devido à tendência de queda do preço dos biopolímeros, que pode ocorrer por meio dos avanços na tecnologia dos bioplásticos, considerando que atualmente boa parte do investimento é direcionado para pesquisas em estágio de desenvolvimento dos produtos.

Como visto anteriormente, a junção de PHBHx com nanocompósitos de sílica aprimora as propriedades mecânicas do produto, portanto, o desenvolvimento da nanociência também é apontado como uma oportunidade, já que pode ocasionar na descoberta de outros nanomateriais que apresentem até mais vantagens para o desempenho dos biopolímeros. Por fim, o incentivo governamental para a redução de plásticos é um grande degrau para o mercado de bioplásticos, pois a preocupação mundial com o meio ambiente tem sido um grande motivador para a redução de materiais que geram poluentes. O governo já realizou diversas campanhas ambientais, e nesse cenário, não demorará muito para que sejam colocadas em prática ações para diminuir o consumo de plásticos de fontes fósseis. No entanto, como abordado no tópico 3.3. ‘A importância dos polímeros na sociedade’, esse material é essencial e indispensável no dia a dia de toda a população, e sua redução abriria espaço para a introdução dos plásticos biodegradáveis na vida dos cidadãos.

Em contrapartida, a confiança da população pelos polímeros petrolatos e os plásticos convencionais seria uma ameaça para a consolidação dos novos e quase desconhecidos plásticos biodegradáveis (FORTUNA, 2020), que também continuaria sofrendo com a concorrência do mercado de polímeros petroquímicos, sendo extremamente estável atualmente e demandaria um bom tempo para sofrer oscilação. A oposição por parte dos produtores de plásticos e das cooperativas de reciclagem também entra nesse debate, pois além do capital exercido em cima desse mercado ser muito alto, as pessoas que trabalham com reciclagem também dependem do material para gerar renda.

De acordo com o Ministério da Economia citado no Sindiplast, havia 143.654 empregados entre os setores de transformação e reciclagem de plásticos apenas no Estado de São Paulo em 2020, e o faturamento da transformação girava em torno de R\$38,5 bilhões no estado em 2018.

Por fim, a competição de terreno com o agronegócio e a pecuária preocupa o mercado de bioplásticos, pois a fonte de matéria-prima para sua produção vem em grande parte da agricultura, mesmo lugar que da produção de alimentos, rações para animais e produtos de base biológica (FORTUNA, 2020).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, investigou-se os impactos ambientais causados pelos polímeros de petróleo e verificou-se sobre as necessidades de substituição desses materiais. A partir do estudo realizado, foi possível averiguar as problemáticas em relação a sua extração e uso, como os vazamentos no mar que traz diversos impactos na fauna e flora, além da poluição gerada no processo de refino para obtenção da matéria-prima para produção dos polímeros. Ademais, um dos maiores efeitos adversos, motivador dos estudos de substituição desse material, se dá por conta da sua degradabilidade, visto que na natureza não é possível encontrar enzimas capazes de realizar a degradação dos plásticos convencionais e seu processo de decomposição leva cerca de 400 anos.

Para estudo, foram considerados os dois principais polímeros de petróleo: polietileno e polipropileno, e analisadas as suas principais características, onde se pode perceber a capacidade dos materiais poliméricos em relação a sua resistência, leveza, biocompatibilidade e baixo custo, facilitando sua produção em larga escala. A operação de manufatura dos do PP e PE pode ocorrer por diferentes execuções de polimerização: emulsão, suspensão, interfacial e em fase gasosa, possibilitando a diversificação da produção e aplicação em diversos processos.

No caso dos biopolímeros, a sua síntese ocorre em biorreatores utilizando alguma fonte de carbono para alimentação dos microrganismos responsáveis pela formação do produto final, porém algumas limitações técnicas como as matérias-primas utilizados no processo, a quantidade final formada e a fragilidade do biopolímero acaba por vezes necessitando sua aplicação em blendas e compósitos para minimizar a sua vulnerabilidade. Os biopolímeros utilizados para comparação com PP e PE são PHB e PHBHx, por apresentarem características similares possibilitando a substituição.

Os dois biopolímeros estudados possuem variedade nas possibilidades de degradação, possibilitando que os microrganismos responsáveis por esse processo realizem a síntese em diversos meios que possuam atividade microbiana. Na figura 1, foram indicados os requisitos necessários na cadeia de acordo com a resistência à degradação ambiental, e constatou-se que o PHB e o PHBHx são biodegradáveis, uma vez que o PHB apresenta uma cadeia sem ramificações e o PHBHx, uma

cadeia com ligação éster. Além disso, a presença da enzima PHA depolymerase é fundamental na biodecomposição das estruturas, ao contrário dos polímeros petroquímicos, que não tiveram tempo de desenvolver uma enzima que auxiliasse no seu processo de degradação.

Foi realizada uma análise de swot para fazer uma comparação entre os pontos positivos e negativos do uso dos biopolímeros como substitutos para os plásticos convencionais. Verificou-se predominância dos pontos positivos, porém ainda é importante olhar para as fraquezas e ameaças, e desta forma, existem alternativas para driblar algumas das adversidades encontradas no processo.

Em relação à baixa resistência, foram apresentadas as blendas, compósitos e nanocompósitos, que podem aperfeiçoar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos biopolímeros, que unidas ao desenvolvimento da nanociência e de novas tecnologias, tende a ter um excelente resultado no futuro. Com o intuito de diminuir a oposição das cooperativas de reciclagem, políticas públicas podem ser criadas para que os trabalhadores deste segmento estejam aptos para gerar renda de outras formas, ampliando as oportunidades no mercado de trabalho e estendendo o mercado da reciclagem de outros materiais, como vidro, papel, alumínio, etc.

Para atrair a população, que apresenta confiança nos plásticos convencionais, para este novo mercado, as empresas produtoras e fornecedoras de bioplásticos devem ser extremamente transparentes, procurando mostrar as qualidades e melhorias que a utilização dos novos produtos trarão para a vida do planeta e das pessoas. Políticas governamentais também poderão ser incrementadas, alertando sempre sobre os impactos ambientais causados pelos plásticos fósseis e orientando para a utilização dos bioplásticos, trazendo seus benefícios. Já no que diz respeito à competição com o terreno com o agronegócio e a agropecuária, mesmo sendo uma potencial ameaça para o segmento, estudos confirmam que as terras usadas para a produção de bioplásticos totalizaram cerca de 0,79 milhões de hectares em 2018, o que representa menos de 0,02% da área agrícola global, que consiste em 4,8 bilhões de hectares. Estima-se o crescimento desse mercado nos próximos anos, mas a projeção é que o uso da terra se mantenha estagnado para a produção dos biopolímeros, indicando que eles não apresentam ameaças fundamentadas para matérias-primas renováveis direcionadas para alimentos e rações (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019).

Ainda que os biopolímeros não estejam aptos para entrar na concorrência direta com os polímeros petroquímicos no momento, uma vez que seu volume representa aproximadamente 1% da demanda anual de plásticos, que ultrapassa 359 milhões de toneladas (FORTUNA, 2020), espera-se que seu preço diminua cerca de 25% nos próximos anos, enquanto há probabilidade de aumento no preço do barril de petróleo. A questão financeira unida ao desenvolvimento tecnológico e à preocupação iminente com o meio ambiente que vem cada vez mais sendo debatida pode fazer com

que os polímeros biodegradáveis consigam suprir a necessidade do consumo do petróleo nos próximos anos.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil, 2012. São Paulo: ABIPLAST, 2012. Disponível em:

<http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf>. Acesso em 17 de maio de 2021.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil, 2017. São Paulo: ABIPLAST, 2017. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em 17 de maio de 2021.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil, 2019. São Paulo: ABIPLAST, 2019. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf>. Acesso em 17 de maio de 2021.

ACRRES - APPLICATION CENTRE FOR RENEWABLE RESOURCES. **PHA's (Polyhydroxyalkanoates): General information on structure and raw materials for their production.** Lelystad, Wageningen UR, 2017. Disponível em <<https://edepot.wur.nl/414011>>. Acesso em 10 de novembro de 2021.

BRASIL – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE: **Consumo Sustentável: Manual da Educação**, 2014. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>> Acesso em 14 de outubro de 2021.

BORGES, Ricardo C. **Avaliação dos Parâmetros Processuais na adesão e no comportamento mecânica em soldagem por atrito rotacional de polipropileno de polipropileno e polietileno de alta densidade**, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <<https://dspace.ifrs.edu.br/bitstream/handle/123456789/138/123456789138.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em 17 de maio de 2021.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

BUCCI, Doris Zwicker. **Avaliação de embalagens de PHB (Poli(ácido 3-hidroxi-butírico)) para alimentos**. 2003. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em <<https://core.ac.uk/download/pdf/30366752.pdf>>. Acesso em 11 de novembro de 2021.

CORDEIRO, Yasmin M *et al.* **Aplicação do Polietileno no Contexto da Química Verde**, 2018. Disponível em: <http://www.fsma.edu.br/RESA/Edicao8/FSMA_RESA_2018_2_02.pdf>. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Macaé, 2018. Acesso em 12 de maio de 2021.

COSTA, Carolina Z, *et al.* **Degradação microbológica e enzimática de polímeros: uma revisão**. 2015. Quim. Nova, Vol. 38, No. 2, 259-267, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/7FTKs6B6nD84xV5c3jBkHWg/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em 02 de outubro de 2021.

ELIAS, Juliana. Preço do petróleo já subiu 60% em 2021 - e há quem aposte em mais aumentos. **CNN Brasil**, São Paulo, 17 de novembro de 2021. Disponível em <<https://www.cnnbrasil.com.br/business/preco-do-petroleo-ja-subiu-60-em-2021-e-ha-quem-aposte-em-mais-aumentos/>>. Acesso em 01 de dezembro de 2021.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf>. Acesso em 01 de dezembro de 2021.

FERNANDES, Leonardo S. **Adição de CaCO₃ em polipropileno para a fabricação de talheres descartáveis**. 2021. Dissertação (Graduação em Engenharia de Materiais) –Faculdade Politécnica da USP, São Paulo, 2021. Disponível em: <<http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10033086.pdf>>. Acesso em 14 de maio de 2021.

FILHO, Ademir J. S.; SANFELICE, Rafaela C. **Estudo bibliográfico sobre polímeros ambientalmente sustentáveis**. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Minas Gerais, p. 18, 2018.

FONSECA, Camila Chuluck da. **Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxitirato) (PHB) em embalagens alimentícias**. Monografia (Graduação em Engenharia Bioquímica) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

FORTUNA, Ana L. L. **Impactos ambientais dos plásticos: biopolímeros como alternativa para a redução do acúmulo de embalagens flexíveis de polipropileno no meio ambiente**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, p. 124, 2020. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/12581/1/ALLFortuna.pdf>>. Acesso em 10 de maio de 2021.

GOBBI, Marco, A. F; **Análise das Causas da Variabilidade no Índice de Fluidez em Reatores de Polimerização em Escala Piloto**, 2017. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2017. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/165627/001045932.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em 12 de maio de 2021.

GOLDENSTEIN, Marcelo; AZEVEDO, Rodrigo L. S. de. **Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da “era do petróleo”?** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 23, p. 235-267, mar. 2006. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2531/1/BS%2023%20Combust%C3%ADvel%20alternativos%20e%20inova%C3%A7%C3%B5es_P.pdf>. Acesso em 01 de maio de 2021.

KONOV, Dmitry. **COVID-19 is forcing us to rethink our plastic problem**. Abiplast, 2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/08/COVID_19_World_Economic_Forum.pdf>. Acesso em 17 de maio de 2021.

LANDIM, Ana P. M. *et al.* **Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil**. – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2016. Seropédica, 2016. Disponível em:

<https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282016005001106&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em 10 de maio de 2021.

LAURINO, Talita. **Gastos com delivery aumentam em 187% desde o início da pandemia no Brasil**. Metrôpoles, 03 mar. 2021. Disponível em: <<https://www.metropoles.com/brasil/economia-br/gastos-com-delivery-aumentam-em-187-desde-o-inicio-da-pandemia-no-brasil>>. Acesso em 17 de maio de 2021.

LIU, Changhao. **Understanding Crystallization Mechanisms of a Biodegradable Copolymer Poli[(R)-3-Hydroxybutyrate-co-(R)-3-Hydroxyhexanoate] (PHBHx) and the Inhibition of its Crystallization Using Aluminum Oxide and Pseudoboehmite**. Dissertação (Doutorado em Filosofia da Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de Delaware, Newark, 2019.

MANO, Eloisa B.; MENDES, Luis C. **A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2013.

MILANI, Marcéo A.: **Obtenção de PELBD através da copolimerização de eteno com α -oleofinas produzidas *in-situ***. Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/24324/000744898.pdf?sequen>> Acesso em 25 de maio de 2021.

NASCIMENTO, Bruna C. M. **Polipropileno verde a partir do glicerol: estudo de mercado e instalação de uma planta no Brasil**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <<https://revistascientificas.ifrj.edu.br/revista/index.php/revistapct/article/view/1347/735>> Acesso em 14 de maio

NUNES, Edilene C. D.; LOPES, Fábio R. S. **Polímeros: Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades** - 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.

PITT, Fernando D. *et al.* **Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis**. Revista Unifeb n°9, 2011. Disponível em: <<https://periodicos.unifebe.edu.br/index.php/revistaeletronicadaunifebe/article/view/47/38>> Acesso em 12 de maio de 2021

PETRY, André. **Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico**. 2011. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/36895/000793010.pdf>>. Acesso em 16 de maio de 2021.

PRADELLA, José Geraldo da Cruz. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Centro de Gestão de Estudos Estratégicos. São Paulo, 2006. Disponível em <https://www.redetec.org.br/wp-content/uploads/2015/02/tr06_biopolimeros.pdf>. Acesso em 10 de novembro de 2021.

QUENTAL, Antonio Carlos et al. **Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade**. Química Nova, v. 33, n.2, 2010. Disponível em <<https://www.scielo.br/j/qn/a/KRfqrFPqFZVgzGLRJkmMzGF/?lang=pt>>. Acesso em 11 de novembro de 2021.

SCHMITZ, Francielle. **Estudos Interdisciplinares nas Ciências e da Terra e Engenharias 4**. Paraná: Editora Edgar, 2019.

SHARPE, Pete. **Making Plastics: *From monomer to polymer***. 2015. Disponível em: <<https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2015/september/making-plastics-monomer-polymer>>. Acesso em 19 de maio de 2021.

SINDIPLAST - Sindicato da Indústria de Material Plástico, Transformação e Reciclagem de Material Plástico do Estado de São Paulo. **Dados do setor da indústria de plástico no estado de São Paulo**. São Paulo, 2020.

XIE, Yuping et al. **Poly(3-hidroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) nanocomposites with optimal mechanical properties**. *Polymer*, Ohio, v. 50 n. 19, p. 4656-4670, 2009