



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Grisa, Ana M. C.; Simioni, Taysnara; Cardoso, Vicente; Zeni, Mara; Brandalise, Rosmary N.; Zoppas, Bárbara C. D. A.

Degradação biológica do PVC em aterro sanitário e avaliação microbiológica

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 3, 2011, pp. 210-216

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47021104015>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Degradação Biológica do PVC em Aterro Sanitário e Avaliação Microbiológica

Ana M. C. Grisa, Taysnara Simioni, Vicente Cardoso, Mara Zeni, Rosmary N. Brandalise
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, UCS

Bárbara C. D. A. Zoppas
Centro de Ciência da Saúde, UCS

Resumo: O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos polímeros utilizado no campo das embalagens e no setor calçadista, e, em função da sua aplicação diversificada, apresenta elevados percentuais em aterros domésticos e industriais. É um polímero amorfó podendo apresentar diferentes teores de plastificante e outros aditivos responsáveis pela sua estabilização, os quais podem influenciar no tempo de vida útil e nas propriedades do produto final. Este trabalho apresenta o estudo da degradação química e biológica de filmes de poli(cloreto de vinila) flexível (PVC-f), no aterro sanitário São Giácomo, na cidade de Caxias do Sul/RS, antes e após 330 dias de disposição. As amostras de PVC-f antes e após a disposição no aterro sanitário foram avaliadas por análise térmica (TGA), estrutural (FT-IR) e morfológica (MEV e MO). Observou-se que as amostras de PVC-f dispostas no aterro sanitário (PVC-fa), apresentam um único evento de perda de massa, em relação ao PVC-f não degradado ou virgem (PVC-fv), além de um maior % de perda de massa e de mudanças estruturais. Nas amostras de PVC-fa foram observadas modificações morfológicas importantes para descrever os fenômenos de degradação como erosão da superfície, bioerosão, que propiciaram a ação das leveduras, bactérias e fungos presentes no meio no polímero aterrado.

Palavras-chave: *Degradação, PVC, aterro sanitário, microrganismos, técnicas microscópicas.*

Biological Degradation of PVC in Landfill and Microbiological Evaluation

Abstract: The poly (vinyl chloride) (PVC) is one of the polymers used in the field of packing materials and footwear sector, and due its diversified applications, it has presented in a high percentage of domestic and industrial landfills. It is an amorphous polymer and may present different levels of plasticizer and other additives responsible for its stabilization, which can influence the lifetime and the properties of the final product. This work presents the study of the chemical and biological degradation of poly (vinyl chloride) flexible (PVC-f) films, at São Giácomo landfill, in Caxias do Sul city after 330 days of disposition. The samples of PVC-f were evaluated by thermal (TGA), structural (FT-IR) and morphological (MEV and MO) analysis after disposition. Samples of PVC-f disposed to landfill (PVC-fa) showed a single event of weight loss, when compared to PVC-f undegraded or virgin (PVC-fv), besides a higher weight loss and structural changes. In the PVC-fa samples, morphological modifications were observed, which are very important to describe the degradation phenomenon as superficial erosion and bioerosion, which propitiated the action of the yeast, bacteria and fungi present in the environment on the disposed polymer.

Keywords: *Degradation/biodegradation, PVC, landfill, microorganism, microscopy techniques.*

Introdução

Segundo Chiellini e Solaro^[1], os materiais poliméricos apresentam baixo custo e propriedades características, tais como leveza e praticidade, o que leva a maioria dos usuários, descartá-los sem controle ou inadequadamente, ameaçando ambientes naturais e a qualidade de vida no planeta. Essa é, de fato, uma questão de grande relevância, pois avaliar quanto tempo um material deve resistir, antes de degradar ou biodegradar, para que seu descarte final ocorra em condições ecologicamente aceitáveis, é um dos desafios deste século.

Por sua forma e baixa densidade, as embalagens plásticas respondem por 15 a 20% do volume do lixo urbano, ocupando um espaço considerável em aterros sanitários, além de promovem a poluição visual pelo descarte indevido.

Segundo Paoli^[2], o PVC é o segundo polímero encontrado em maior porcentual no resíduo sólido doméstico das maiores cidades do Brasil, ficando atrás somente dos polietilenos.

O PVC é considerado um polímero versátil devido a sua possibilidade em interagir com diferentes aditivos, o que pode alterar suas características dentro de um amplo espectro de propriedades, apresentando-se desde o rígido ao flexível^[3].

Os plastificantes são uma categoria de aditivos mais empregados com vistas a mudanças de propriedades no PVC, nessa categoria são citados os ftalatos, fosfatos adipatos e citratos. Normalmente esses atuam sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de *Van der Waals*, atenuando-as, e, consequentemente, reduzindo a rigidez do polímero, isto flexibilizando a estrutura polimérica, ampliando o volume livre da cadeia polimérica^[4-6].

Em temperaturas mais elevadas, a difusão e a evaporação do plastificante aumenta e as perdas podem ocorrer devido à volatilidade, solubilidade, extração e aos efeitos de migração. A difusão e migração dos aditivos podem ser iniciadas pelo contato do produto com água, solventes, ou meio sólido com uma afinidade suficiente. A degradação química ou biológica de plastificantes na superfície pode acontecer, dependendo das propriedades dos plastificantes e das condições físicas, químicas e ambientais do meio onde o polímero encontra-se inserido^[7,8].

Além dos plastificantes, outros aditivos como lubrificantes modificadores de impacto, antioxidantes, estabilizantes térmicos são incorporados ao PVC. Em relação à estabilidade térmica, os fabricantes têm utilizado sistemas alternativos, com bons

Autor para correspondência: Ana M. C. Grisa, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Av. Francisco Getúlio Vargas, 1130, Petrópolis, CEP 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: amcgrisa@ucs.br

resultados de estabilização, tais como estabilizante zinco-cálcio. Compostos contendo enxofre ou estanho, são aceitos para aplicações de contato com alimentos, garrafas de água e produtos médicos. O sistema estabilizador é parcialmente consumido durante a vida útil dos produtos de PVC podendo não influenciar nos processos de degradação. Cargas e corantes utilizados no PVC podem influenciar as propriedades do produto final e, por consequência, nos processos de degradação^[8-9], constituindo-se no substrato, em potencial, para o crescimento microbiano^[10-13].

Estudos de degradação térmica do PVC^[14-17] indicam que a degradação, sob atmosfera de nitrogênio, ocorre basicamente em duas etapas: a primeira, chamada desidrocloração, apresenta macromoléculas PVC que libera cloreto de hidrogênio (HCl) com a correspondente formação de estruturas conjugadas. A segunda etapa, chamada condensação e fragmentação, corresponde a processos de volatilização provenientes da degradação dessas estruturas. Estudos relatados na bibliografia^[18-20] evidenciam que a etapa de início de degradação depende da taxa de aquecimento, bem como da massa inicial do PVC. No entanto, em todos os casos, o comportamento de degradação é descrito pelas duas etapas definidas, revelada normalmente pela mudança de coloração^[21].

A degradação de um material polimérico pela ação de organismos vivos, como: bactérias, fungos e algas, como decorrência natural, no meio ambiente, é denominado biodegradação. A biodegradabilidade primária de materiais poliméricos é a alteração na estrutura da substância química que resulta em: perda de propriedades do polímero em condições anaeróbias; H₂O; sais minerais e biomassa. Na biodegradação total, o material apresenta: porções com mineralização; degradação por microrganismos; produção de CO₂, metano (CH₄) e H₂O^[22,23].

No processo de degradação biológica de polímeros ocorre a utilização do mesmo e/ ou de seus aditivos, como fonte de carbono e energia para os microrganismos.

Alguns fatores que podem induzir o processo de degradação dos polímeros sintéticos expostos no meio ambiente são: radiação eletromagnética, tensões mecânicas, a temperatura, a umidade, o pH, as impurezas e os microrganismos presentes, podendo ocorrer por fenômenos complexos combinados na presença de calor, luz, e/ou ação microbiana^[24].

A degradação de resíduo polimérico no aterro sanitário pode ocorrer por termo-oxidação, fotodegradação e/ ou ação microbiana. Os fatores que induzem o processo de degradação no meio ambiente são: luz, temperatura, umidade, impurezas e microrganismos^[7].

O número de microrganismos em um grama de solo é de: 10⁸ a 10⁹ de bactérias verdadeiras; 10⁷ a 10⁸ de actinomycetes; 10³ a 10⁵ de protozoa; 10³ a 10⁶ algas e 10⁵ a 10⁶ de fungos^[7], sendo que os gêneros de fungos mais comuns, presentes no solo são: *Penicillium*, *Mucor*, *Rhizophorus*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Aspergillus* e *Trichoderma*^[25-28].

Os microrganismos no aterro sanitário, na degradação da matéria orgânica, e por consequência, de estruturas poliméricas presentes, liberam estruturas protéicas responsáveis pelo metabolismo e pela transformação/quebra de substâncias que estão sujeitas simultaneamente à ação da lixiviação por chorume e pelas águas de infiltração. O chorume do aterro sanitário possui uma matriz orgânica de partículas sólidas em suspensão e matéria coloidal, que permite que até mesmo substâncias hidrofóbicas, como os ftalatos, sejam lixiviadas e dispersas em água^[29,30].

Segundo Vazzoller (2001)^[31], os microrganismos, em aterro sanitário secretam estruturas protéicas denominadas enzimas que são responsáveis pelo metabolismo, transformação/quebra de uma substância em outra. As células microbianas possuem arsenais enzimáticos que são também capazes de atuar sobre substâncias

químicas sintéticas oriundas das atividades antropogênicas. Os microrganismos envolvidos no processo de biodegradação atacam a superfície e colonizam-na em forma de biofilmes que, em contato com os polímeros, causam modificações^[32].

A matéria orgânica biodegradável dos resíduos sólidos urbanos, no aterro sanitário, é hidrolisada e transformada em produtos intermediários de degradação. Os ácidos graxos voláteis são liberados no chorume. Durante a transição da fase inicial, acidogênica, para a fase metanogênica, os microrganismos convertem o carbono orgânico solúvel em gás no aterro (predominantemente de metano e dióxido de carbono)^[33].

Nos polímeros aterrados, pela presença dos microrganismos, pode ocorrer um ataque superficial, colonizando a superfície na forma de um biofilme (microrganismos embebidos numa matriz polimérica), podendo modificar as propriedades dos mesmos^[32,34]. O biofilme pode mascarar as propriedades superficiais do polímero, contaminando o meio adjacente. A consolidação dos microrganismos na superfície e o ataque de enzimas podem promover a remoção de aditivos para fora da matriz polimérica, alterações na estabilidade mecânica dos mesmos, facilitar a entrada e o acúmulo de água, causando o intumescimento do material, e por fim, alteração na pigmentação de regiões atacadas decorrentes da ação microbiana^[32,35,36].

Este trabalho tem como proposta analisar a degradação de filmes de poli(cloreto de vinila) flexíveis, PVC-f, após 330 dias de disposição em aterro sanitário, pela análise morfológica, térmica e dos microrganismos presentes na superfície e no entorno dos mesmos.

Experimental

Preparação da amostra

Foram utilizadas como amostras, filmes de poli(cloreto de vinila) flexível (PVC-f), distribuídos no comércio da região.

Os filmes de PVC-f, em triplicata, nas dimensões de 13 × 13 cm foram lavados com solução 7% de hipoclorito de sódio (NaClO), por um período de 30 minutos; sendo em seguida expostos a um banho de água destilada por 24 horas, de acordo com a norma ASTM D6288-98^[37]. As amostras foram mantidas por 24 horas em dessecador.

As amostras de PVC-f foram colocadas no interior de embalagens confeccionadas com tela polietileno de 13 mesh (20 × 20 cm) e, posteriormente, inseridos no aterro sanitário São Gácomo, em uma célula de disposição de resíduos iniciada em julho de 2002, da cidade de Caxias do Sul, à profundidade de 2 m.

A Figura 1 ilustra a metodologia de codificação e disposição dos filmes na célula do aterro.

Após 11 meses de aterramento (correspondendo há 330 dias), os filmes de PVC-f foram retirados, lavados pela mesma técnica já descrita e caracterizados.

Caracterização das amostras

Análise térmica

As amostras de PVC-f virgem e aterrado foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento da marca Shimadzu, taxa de aquecimento de 10 °C/min em N₂. Aproximadamente 10 mg de amostra foi submetida à faixa de temperatura de 25 a 800 °C.

Análise por espectrometria no infra vermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise da estrutura química das amostras foi realizada em um espectrômetro de infravermelho em um equipamento Nicolet S10 – Thermoscientific, com amostras na forma de filmes.

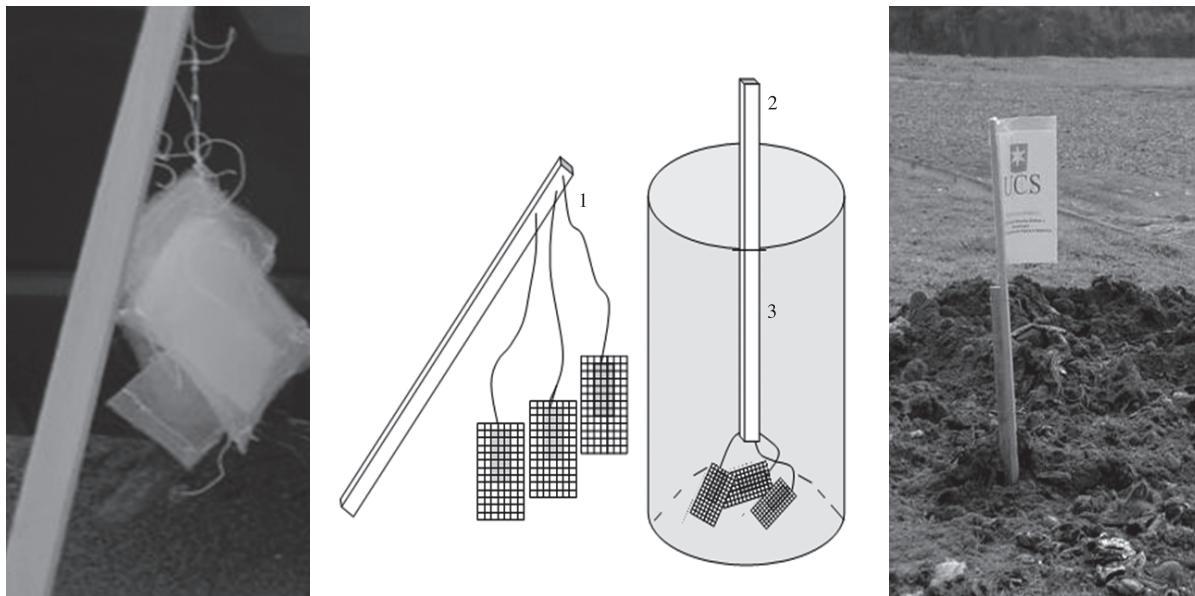


Figura 1. Metodologia de disposição dos filmes de PVC-f na célula 10 do aterro sanitário São Giácomo.

Microscopia ótica e eletrônica de varredura

Ensaios foram realizados utilizando a técnica de microscopia ótica (MO) em um equipamento da marca Nikon Epiphot 200; ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados em um equipamento da marca Shimadzu SSX-550, Superscan.

Após 11 meses de disposição no aterro sanitário, as amostras foram coletadas em frascos plásticos de 100 mL esterilizados com tampa de rosca. As amostras poliméricas coletadas foram lavadas com 10 mL de água destilada estéril e o líquido de lavagem foi centrifugado por 10 minutos em uma centrífuga Fanem - Baby I Modelo 206 BL. O sobrenadante foi desprezado e 0,1 mL do sedimento foi semeado com alça de platina no meio Sabouraud e incubado a 25 °C por sete dias.

A identificação dos fungos presentes sobre os filmes poliméricos, no sedimento semeado nas placas de Petry, foi realizada através das características macro e microscópicas, utilizando como referência literatura especializada além de exemplares de táxons da micoteca do Laboratório de Micologia da Universidade de Caxias do Sul. O microscópio utilizado foi AXIOSTAR/ZEISS, com ampliação de 100 \times e 400 \times ^[38,39].

Resultados e Discussão

As Figuras 2a e b apresentam os resultados da perda de massa em cada evento dos filmes de a) PVC-f virgem (PVC-fv) e b) PVC-f aterrado (PVC-fa), analisados de 25 a 800 °C, obtidos nos termogramas de TGA.

Na curva termogravimétrica do PVC-fv, Figura 2a foi possível observar dois eventos de perda de massa, totalizando a perda total de 94%. No primeiro evento de perda de massa, a máxima velocidade de perda foi observada na temperatura de 281 °C, com perda de 75%; no segundo evento, a máxima velocidade de perda de massa foi observada na temperatura de 453 °C, com perda de 19%. A primeira etapa de perda de massa foi atribuída a desidrocloração do polímero, processo que ocorre entre 250 e 300 °C, resultando na formação de estruturas conjugadas. A segunda etapa, denominada

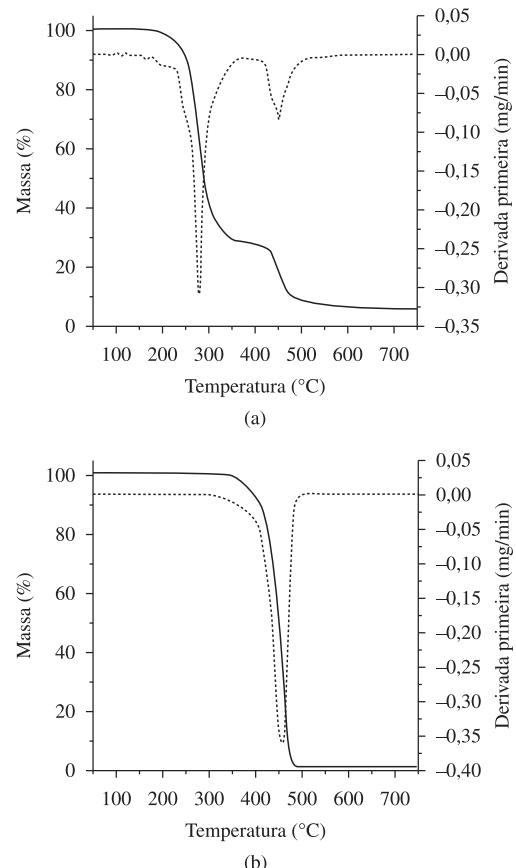


Figura 2. Curvas de TGA, em atmosfera de N₂, a) amostra de PVC-fv; e b) amostra de PVC-fa, após 330 dias de disposição no aterro sanitário.

fragmentação e condensação, processo de volatilização, atribuído à degradação das estruturas, e o processo que ocorre entre 350 e 500 °C^[40].

Na curva termogravimétrica do PVC-fa foi observado um único evento com temperatura de máxima velocidade de degradação, a partir da derivada do TGA, em 475 °C, e perda de massa de 98%. Não foi observado o primeiro evento de perda de massa, atribuído à eliminação do HCl, como constatado no PVC virgem, provavelmente devido ao tempo de aterrimento (330 dias) em presença de microrganismos, chorume, calor no aterro sanitário.

O aumento do percentual de perda de massa do PVC-fa ocorreu possivelmente devido à quebra de cadeia do polímero^[41] e à migração do plastificante durante os 11 meses de disposição, no aterro sanitário.

A desidrocloração do PVC é uma reação radicalar, que exige uma energia de ativação baixa para seu início, provoca a quebra das ligações na cadeia aleatoriamente e por razões termodinâmicas os aditivos tendem a migrar na superfície^[42].

Segundo Kelmuch^[43], a interação entre os microrganismos e a superfície polimérica pode ser iniciada pelos aditivos, seguida da degradação do polímero a produtos de baixa massa molecular, com a formação de radicais poliméricos e, por fim, o surgimento de novos grupos funcionais. Ejlertsson et al.^[37] evidenciaram que as perdas de plastificantes foram predominantemente atribuídas às transformações microbianas durante a fase metanogênica do aterro.

A Figura 3 ilustra os espectros no infravermelho dos filmes de PVC-fv e do PVC-fa, retirados da célula C10 do aterro sanitário, após 330 dias de disposição.

Com a análise por FTIR das amostras de PVC-fv (Figura 3), em relação ao aterrado, foi possível observar que, nas regiões entre 2900 e 2980 cm⁻¹, ocorreu modificações nas intensidades das bandas, atribuída à deformação axial de grupos CH₂^[37-38]. Bandas características dos aditivos presentes nos filmes de PVC são: 1740 cm⁻¹ (CO de éster); 1577 cm⁻¹; 1539 cm⁻¹ (atribuídas à presença de sais de ácidos carboxílicos e estearato de cálcio e zinco); 1461 cm⁻¹(CH₂)^[44,45].

A região entre 715 e 667 cm⁻¹ corresponde ao estiramento de C-Cl no PVC, estas bandas podem ser visualizadas no PVC-fv não sendo verificadas no PVC-fa, devido ao processo de desidrocloração do PVC durante a degradação^[20] uma vez que, segundo Gonzalez e colaboradores^[19], a região de vibração do C-Cl é representada por três bandas diferentes, centradas em 690, 635 e 615 cm⁻¹.

Os filmes de PVC-fa apresentaram mudanças na faixa de 1800 a 1600 cm⁻¹, relativas aos grupos carbonílicos e de polienos, devido à migração dos plastificantes. Como o ftalato de dióctila (DOP) e outros ftalatos não se ligam quimicamente ao plástico (PVC), são facilmente liberados da matriz polimérica (sofrem lixiviação ou exsudação) durante o processamento, empacotamento e armazenamento, podendo, assim, contaminar as substâncias que entram em contato com ele^[46]. O decréscimo dos picos se deve ao consumo dos grupos carbonila e ligações duplas pelos microrganismos, indicando a quebra da cadeia polimérica^[47].

A comparação dos espectros no infravermelho do PVC-fv e PVC-fa permite verificar que na região entre 800 e 500 cm⁻¹, podem ser visualizadas vibrações características indicando que possivelmente ocorreram mudanças estruturais durante 330 dias de disposição no aterro sanitário. Os defeitos estruturais, resultantes da polimerização podem induzir instabilidade térmica durante a utilização do PVC, porque a desidrocloração térmica do PVC frequentemente inicia com cloro alifático interno e terciário e nas cadeias principais^[48,49].

A comparação dos espectros do PVC-f antes e após a disposição no aterro sanitário, permitiu verificar no PVC-fv vibrações características correspondentes ao estiramento C-Cl (cadeia isotáctica, 690 cm⁻¹) e ao estiramento C-Cl (cadeia sindiotáctica, 629 e 615 cm⁻¹) não sendo verificadas no PVC-fa evidenciando a ocorrência de mudanças estruturais nas amostras após 330 dias de disposição no aterro sanitário^[19,50].

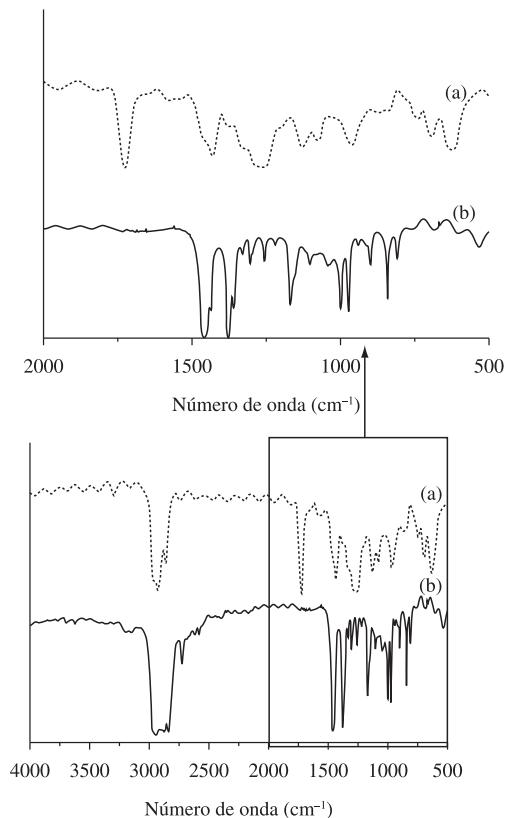


Figura 3. Espectro de FTIR do filme de a) PVC-fv; e b) PVC-fa após 330 dias de disposição.

A Figura 4 ilustra as micrografias óticas do PVC-f, antes e após a exposição, no período de 330 dias em aterro sanitário evidenciando-se no PVC-fa a adesão dos microrganismos nas partes mais escuras da superfície do material polimérico.

A colonização de PVCs foi avaliada através da presença de fungos pretos, ocorrida na superfície, devido à disponibilidade de plastificantes. A remoção dos plastificantes ocorreu devido à ação de fungos como, por exemplo, *Aureobasidium Pullulans* e bactérias do tipo *Pseudomonas Aeruginosa*^[51,52] observados nesse estudo.

O desenvolvimento da coloração na superfície das amostras foi atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas, formadas no processo de degradação térmica (desidrocloração)^[53] e as sequências de polienos podem conferir a coloração indesejada ao polímero^[54]. As alterações na coloração dos filmes também são atribuídas à colonização dos microrganismos, pela excreção de pigmentos microbiais lipofílicos, caracterizando o processo de biodegradação do polímero^[32].

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos filmes de PVC-f, antes e após a disposição ao aterro sanitário, encontram-se ilustradas na Figura 5.

As micrografias de amostras de PVC-fa aterradas apresentaram superfície polimérica com irregularidades, formação de material extracelular, fissuras e furos. As amostras de PVC-fa sofreram fragmentação e erosão da superfície polimérica, características das etapas para a formação do biofilme^[28,44].

De acordo com Mersiowsky^[55], plastificantes são predominantemente consumidos por microrganismos, quer na superfície do PVC, quer nos resíduos circundantes.

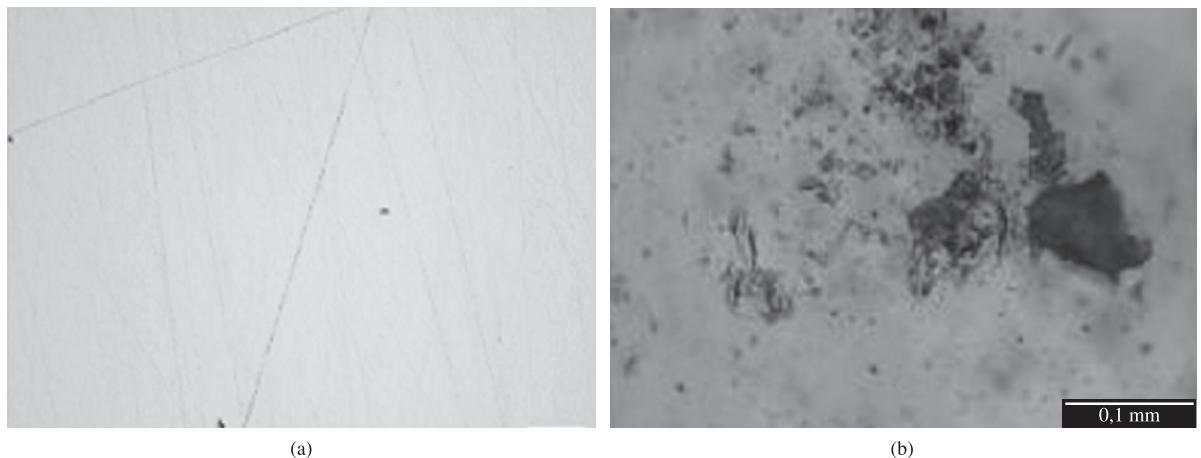


Figura 4. Micrografias ótica de a) PVC-fv; e b) PVC-fa, após 330 dias de disposição em aterro sanitário (200×).

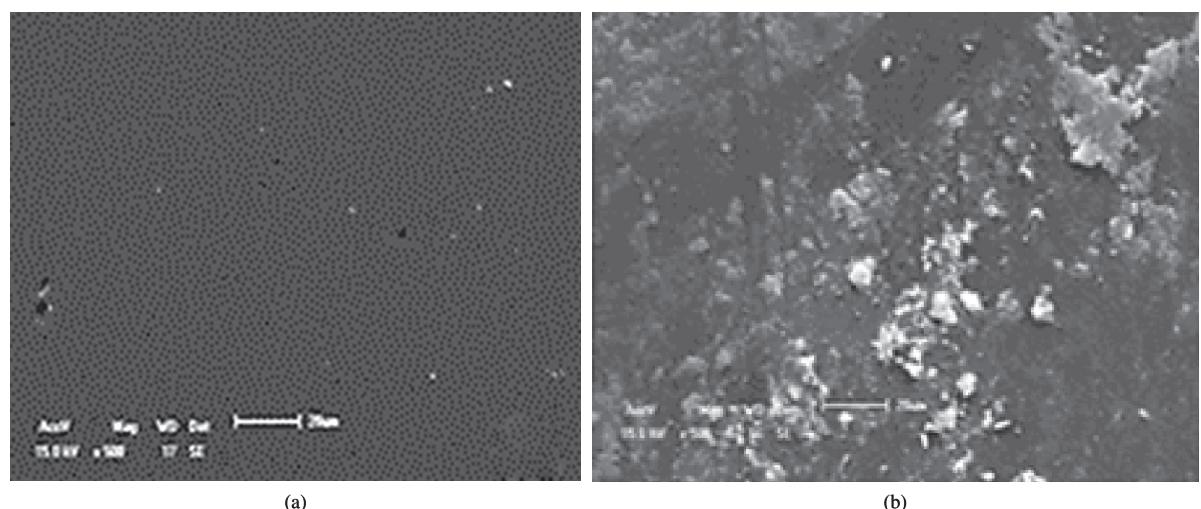


Figura 5. Micrografias do a) PVC-fv; e b) PVC-fa após 330 dias disposição em aterro sanitário (1500×).

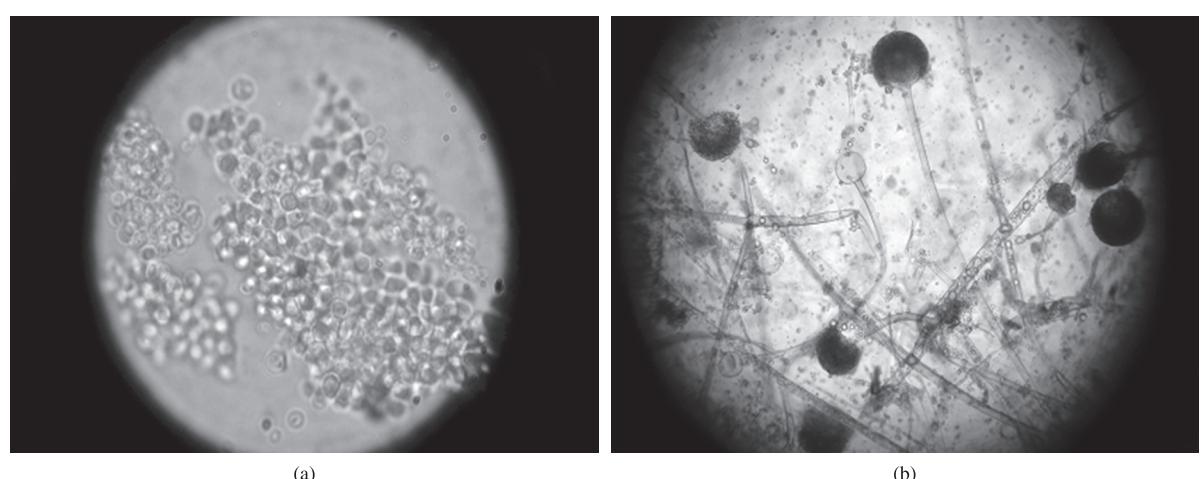


Figura 6. Micrografias de fungos detectados e identificados a) *Rhodotorula* sp.; e b) *Mucor* sp. no material coletado dos filmes retirados do aterro sanitário, após 330 dias de disposição (40×).

Estudos da colonização de fungos e biodeterioração do PVC por Webb et al. (2000)^[12] evidenciam que os fungos produzem esterases extracelular que degradam os plastificantes e causam degradação do PVC. A degradação progressiva muda à microestrutura do material devido aos oligômeros e monômeros liberados. De acordo com o que foi observado neste estudo e por Gu^[56] a degradação do material pode se dar em função da estrutura do mesmo, á presença da população de microrganismos e pelas condições ambientais para o crescimento microbiano ocorra.

Caracterização do meio de exposição do PVC

A microbiota presente na degradação/biodegradação no meio no qual o polímero foi exposto pode ser caracterizada mediante de coleta de material do entorno do filme coletado^[57].

Na análise do material no entorno do filme polimérico, foi constatada a presença de leveduras marrons e brancas, bactérias brancas e beges, fungos filamentosos, brancos e dermáceos não identificados. O fungo filamentoso do gênero *Mucor* spp., e a levedura *Rhodotorula* spp., identificados no estudo, presentes na adesão no PVC-f, podem ser observados na Figura 6.

A espécie do gênero *Mucor* constitue um grupo de microrganismos responsáveis pela produção de várias enzimas como amilases, lipases, pectinases e proteases que degradam a matéria orgânica presente no meio^[58].

Conclusões

A degradação de filmes de poli(cloreto de vinila) flexíveis, PVC-f, após 330 dias de disposição em aterro sanitário foi comprovada pela diminuição de eventos de degradação por termogravimetria, principalmente associado desidrocloração do PVC com consequente quebra das ligações da cadeia.

As alterações na coloração dos filmes aterrados são atribuídas à colonização dos microrganismos, com formação de duplas ligações conjugadas e sequências de polienos indicativos estes do processo de degradação/biodegradação ocorrido^[32].

Foram identificados neste estudo às leveduras como *Rhodotorula* spp. e o fungo filamentoso do gênero *Mucor* spp.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de FTIR evidenciaram que as amostras de PVC-f aterradas sofreram mudanças estruturais com o surgimento de novos grupos funcionais; diminuição nas regiões das bandas atribuídas ao C-Cl e alteração nas bandas relativas ao plastificante, devido à ação dos microrganismos e do meio ambiente.

O emprego de técnicas de microscopia permitiu avaliar aspectos importantes do fenômeno de biodegradação do polímero, como a presença de fissuras e erosão da superfície. Fissuras, decorrentes da biodegradação do PVC, possivelmente podem ser consideradas a fase inicial do processo; enquanto a bioerosão do polímero se propaga na superfície do polímero aterrado, pela ação dos fungos presentes no meio.

Todas as características acima observadas permitiram constatar a degradação química e biológica de filmes de PVC flexível após disposição por aproximadamente um ano, em aterro sanitário, em uma profundidade de 2 m, o que torna o estudo interessante sob o ponto de vista ambiental e tecnológico uma vez que, mesmo com o uso de agentes de proteção, o PVC flexível degrada, pós-uso, se disposto em um sistema do tipo Aterro Sanitário.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a FAPERGS, à Universidade de Caxias do Sul pelo apoio financeiro e a CODECA S. A. pelo apoio no Aterro Sanitário de Caxias do Sul.

Referências Bibliográficas

1. Chiellini, E. & Solano, R. - "Environmentally Degradable Polymers and Plastics" in: Anais do International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America, Campinas, SP (1989).
2. Paoli, M. A. D. & Spinace, M. A. - Quim. Nova, **28**, p.65 (2005).
3. Madaleno, E.; Rosa, D. S.; Zawadzki, S. F.; Pedrozo, T. H. & Ramos, L. P. - Polímeros, **4**, p.263 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000400004>
4. Raimundo Junior, I. M. & Almeida, Y. M. B. - Sens. Actuators B., **139**, p.222 (2009).
5. Rabello, M. - "Aditivação de polímeros", Artliber Editora, São Paulo (2001).
6. Rodolfo Junior, A.; Nunes, L. R. & Ormanji, W. - "Tecnologia do PVC", Pró Editores Associados, São Paulo (2006).
7. Gächter R. & Müller, H. - "Taschenbuch der Kunststoff-Additive", in: *Handbook of Plastics Additives*; 3rd ed., Carl Hanser Verlag, Munich (1990).
8. Mersiowsky, I.; Weller, M. & Ejlertsson J. - Water Res., **35**, p.3063 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00027-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00027-6)
9. Marcilla, A.; Garcia, S. & Garcia-Quesada, J. C. - Polym. Test., **27**, p.221 (2008).
10. Vinhas, G. M.; Souto-Maior, R. M.; Lapa,C. M. & Almeida, Y. M. B. - Mat. Res., **6**, p.497 (2003). <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000400012>
11. Gumargalieva, K. Z.; Zaikov, G. E.; Semenov, S. A. & Zhdanova, O. A. - Polym. Degrad. Stab., **63**, p.111 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00071-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00071-8)
12. Webb, J. S.; Nixon, M.; Eastwood, I.; Greenhalgh, M.; Robson, G. D. & Handley, P.S. - Appl. Environ. Microb., **66**, p.3194 (2000). <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.66.8.3194-3200.2000>
13. Liu, Y.; Liu, W. & Hou, M. - Polym. Degrad. Stabil., **92**, p.1565 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.003>
14. Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U. - J. Anal. Appl. Pyro., **50**, p.77 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00026-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00026-1)
15. Slapak, M. J. P.; Van Kasteren, J. M. N. & Drikenburg, A. A. H. - Comput. Theor. Polym. Sci., **10**, p.481 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S1089-3156\(99\)00055-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1089-3156(99)00055-0)
16. Anthony, G. M. - Polym. Degrad. Stab., **64**, p.353 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00129-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00129-3)
17. Marongiu, A.; Faravelli, T.; Bozzano, G.; Dente, M. & Ranzi, E. - J. Anal. Appl. Pyrol., **70**, p.519 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00024-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00024-X)
18. Montaudo, G. & Puglisi, C. - Polym. Degrad. Stab., **33**, p.229 (1991). [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90019-N](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(91)90019-N)
19. Gonzalez, N.; Mugica, A. & Fernandez-Berridi, M. - Polym. Degrad. Stab., **91**, p.629 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.015>
20. Zhu, H. M.; Jiang, X. G.; Yan, J. H.; Chi, Y. & Cen, K. F. - J. Anal. Appl. Pyrolysis, **82**, p.1 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2007.11.011>
21. Rodolfo, A. & Mei, L. H. - Polímeros, **17**, p.3 (2007).
22. American Society for Testing Materials - "ASTM D - 883-99, Terminology Relating to Plastics", ASTM Standards, Philadelphia (1999).
23. Palmisano, A. C. & Pettigrew, C. A. - Bioscience, **42**, p.80 (1992).
24. Gu, J. D.; Ford, T.; Thorp, K. & Michell, R. - Inter. Biodeter. Biodegr., **37**, p.197 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(96\)00035-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(96)00035-2)
25. Putzke, J. & Putzke, M.T. L. - "Os reinos dos Fungos", v.2, EDUNISC, Santa Cruz do Sul, (2002).

26. Black, J. - "Microbiology, Principles and Explorations", 4rd ed., p.738 (1999).
27. Pace, N. R. - Science, **276**, p.734 (1997). <http://dx.doi.org/10.1126/science.276.5313.734>
28. Pace, N. R. - ASM News, **65**, p.328 (1999).
29. Bauer, M. J. & Herrmann, R. - Waste Manag. Res., **16**, p.446 (1998). <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X9801600507>
30. Mersiowsky, I. & Weller M. in: *Conference Energie und Umwelt*, Freiberg, Germany, (2000).
31. Vazzoler, R. F. - "Microbiologia e Saneamento Ambiental". USP, São Paulo (2001).
32. Fleming, H. C. - Polym. Degrad. Stabil., **59**, p.309 (1998).
33. Stegmann, R. - Waste Manag. Res., **1**, p.201 (1983). <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X8300100125>
34. Kaczmarek, H. & Swiatek, M. A. - Polym. Degrad. Stabil., **83**, p.35 (2004). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00202-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00202-7)
35. Nortermans, S.; Dormans, J. & Mead, G. C. - Biofouling., **5**, p.1 (1991).
36. Ejlertsson, J.; Alnervik, M. & Svensson, B. H. - Environ. Sci. Technol., **31**, p.2761 (1997). <http://dx.doi.org/10.1021/es961055x>
37. American Society for Testing Materials - "ASTM D - 6288-98, Standard Practice for Separation Washingof Recycled Plastics Prior Testing", ASTM Standards, Philadelphia (1998).
38. Barnett, H. I. & Huber, B. B. "Illustrated Genera of Imperfect Fungi", Mac Millan Publish Company, New York (1972).
39. Lacaz, C. S.; Porto, E.; Heins-Vaccari, E. M. & Melo, N. T. - "Guia para identificação: fungos, actinomicetos, algas de interesse médico", Sarvier/Fapesp, São Paulo (1998).
40. Benavides, R.; Edge, M.; Allen, N.S.; Mellor, M.; Harvey, H.; Schmets, G. - Polym. Degrad. Stabil., **53**, p.319 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00092-4](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(96)00092-4)
41. Panzarini, L. C. A & Guedes, S. M. L. - "Caracterização de Filmes de PVC enxertados e heparinizados via radiação gama por espectroscopia FTIR", in: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Aguas de Lindoia (2007).
42. Sun, Q.; Shi, X.; Lin, Y.; Zhu,H.; Wang, X.; Cheng, C. & Liu, X. J. Thermograv. Mass Spectra., **17**, p.242 (2007).
43. Kelmuth, P. P. - Polym. Degrad. Stabil., **21**, p.183 (1990).
44. Beltran, M.; Marcilla, A. - J. Eur. Polym., **33**, p.1135 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00001-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00001-3)
45. Pielichowski, K.; Njuguna, J. - Rapra Technol. Limit., **320** (2005).
46. Santana, G.M. - "Efeitos do Plastificante Dehp - Di(2-Etilhexil)Fthalato Sobre o Sistema Reprodutor de Ratos Wistar", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2002).
47. Jacinto, W. & Sinag, R.- Int. J. Biotechnol. Biochem., **6**, p.157(2010).
48. Ray S. S. & Okamoto, K. M. - Macromolecules, **36**, p.2355 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ma021728y>
49. Balkose, D. - Adv. Polym. Technol., **17**, p. 63(1998).
50. Mcneill, I. C.; Memetea, L. & Cole, W. J.- Polym. Degrad. Stab., **49**, p.181 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00064-S](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(95)00064-S)
51. Hamilton, N. F. "Biodeterioration of flexible polyvinyl chloride films by fungal organisms", in: Biodeterioration 5. T. A. Oxley & S. Barry (ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1983).
52. Roberts, W. T. & Davidson, P. M. - Appl. Environ. Microbiol., **51**, p.673 (1986).
53. Arkis, E. & Balkose, D. - Polym. Degrad. Stabil., **88**, p.46 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.021>
54. Jennings, T. C.; Starnes Junior, W. H. - "PVC stabilizers and lubricants", in: PVC handbook, C. E. Wilkes, J. W. Summers & C. A. Daniels (ed.), Hanser Gardner Publishers, Cincinnati (2005).
55. Mersiowsky, I. - Prog. Polym. Sci. **27**, p.2227 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00037-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00037-0)
56. Gu, J.-D. - Int. Biodeterior. Biodegrad., **52**, p. 69 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00177-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00177-4)
57. Grisa, A. M. C. - "Estudio de la Degradeación de los Polímeros Commodities en el Medio Ambiente", Tese Doutoramento, Universidade de Leon, Leon 2004.
58. Alves; M. H.; Takaki, G. M. C.; Porto, A. L. F. & Milanez, A. I.- Braz. J.Microbiol., **33**, p.3 (2002).

Enviado: 01/11/09

Reenviado: 30/11/10

Aceito: 02/12/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000046