

INTERAÇÃO ENTRE FILMES DE PVC E CHORUME ENRIQUECIDO COM MEIO MINERAL

S.M. Martins-Franchetti¹ & D.K. Muniz²

¹Departamento de Bioquímica e Microbiologia, I. B., UNESP, Av. 24-A, 1515, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil.

RESUMO

O PVC é um dos polímeros mais importantes tecnologicamente e mais utilizados na indústria mundial. A grande quantidade de material plástico, contendo PVC, descartado em lixões municipais (20% em volume) é cada vez mais preocupante. Os filmes plásticos de PVC, muito utilizados em embalagens de alimentos, não devem ser incinerados devido à liberação de cloreto de hidrogênio que é tóxico e nem sempre a incineração é viável para o tratamento final do material descartado. A reciclagem de plásticos tem sido empregada em alguns casos, sendo a de PVC utilizada na produção de solados, pisos, mangueiras e forros. A biodegradação tem sido outro método empregado no tratamento de resíduos plásticos. A diversidade de microrganismos presentes no chorume, líquido escuro coletado dos lixões municipais, torna viável a tentativa de tratar filmes de polímeros persistentes no meio ambiente. Este trabalho mostra que filmes de PVC biotratados com chorume, apresentaram mudanças estruturais da cadeia macromolecular. Estes filmes mostraram alterações significativas na faixa de 1700 e 1600 cm^{-1} do infravermelho, relacionadas à presença de grupos carbonílicos, hidroperóxidos e insaturação na cadeia polimérica. Os resultados obtidos indicam que filmes finos de PVC, nas condições deste experimento, podem sofrer biotransformações, produzidas pela ação de microrganismos presentes no chorume, coletado de lixões municipais.

PALAVRAS-CHAVE: PVC, chorume, biotransformação, FTIR, filme, lixões.

ABSTRACT

INTERACTION BETWEEN PVC FILMS AND ENRICHED CHORUME. PVC is one of the most industrial polymers used in the world. The large amount of plastic waste is a serious problem for the environment (discarded plastic represents 20% in volume for the municipal landfill). Incineration of PVC films used as food packaging produces toxic gas. PVC plastic recycling is limited to some products such as flooring and laminated materials. Biodegradation is another method to solve the plastic disposal. Chorume, a liquid waste deriving from municipal waste, rich in many kinds of microorganisms, can be used to degrade PVC films. This work shows that PVC films treated with chorume solution present structural changes verified by FTIR measurement. These changes are in the 1700 to 1600 cm^{-1} range, and related to the presence of carbonyl groups, hydroperoxides and insaturation in the polymer matrix.

KEY WORDS: PVC, chorume, biotransformation, FTIR, film, landfill.

INTRODUÇÃO

O PVC é um dos polímeros mais utilizados no mundo atual e de grande importância tecnológica. Filmes de PVC e de outros polímeros sintéticos persistentes no meio ambiente, não devem ser comumente incinerados em lixões municipais por gerarem o gás cloreto de hidrogênio, tóxico e potencialmente gerador de chuvas ácidas (HUANG 1995; FRANCHETTI & MARCONATO, 2001).

O chorume é um resíduo líquido, escuro, obtido dos lixões municipais, muito rico em microbiota diversificada, sendo, portanto, um sistema potencialmente adequado a biodegradação de superfícies poliméricas.

O descarte de plásticos nas últimas décadas tem sido problemático, pois tem representado 20% em volume e 6% em massa do lixo total descartado em aterros (KRUPP & JEWELL, 1992). A reciclagem de plásticos tem sido empregada como método impor-

²Departamento de Física, IGCE, Unesp, Rio Claro, SP.

tante de reutilização do material, sendo a do PVC utilizada para a produção de alguns itens: solados, assoalhos, mangueiras e forros, cuja qualidade é inferior ao material original (COX, 1995). A biodegradação tem sido outro método viável importante, exigindo pesquisa intensiva antes de sua aplicação prática (HUANG, 1995).

Biodegradação - Biotransformação

A biodegradabilidade depende de várias propriedades físico-químicas do polímero: aumento de massa molar e de ramificações na cadeia dificultam a biodegradação (KÜSTER, 1979; KUMAR *et al.*, 1983). A maioria dos plásticos sintéticos é resistente ao ataque microbiano devido ao seu caráter hidrofóbico, o que inibe a atividade enzimática (KUMAR *et al.*, 1983), embora plastificantes e heteroátomos na cadeia possam facilitar o ataque microbiano (KLEMCHUK, 1990). A susceptibilidade ao ataque microbiano é atribuída principalmente ao teor de plastificante, bem como outros aditivos presentes, tais como estabilizantes, lubrificantes e antioxidantes. Além disso, tratamentos de recipientes de PVC, com várias espécies de bactérias, mostram que elas são capazes de atacar e colonizar a superfície do PVC, adquirindo considerável resistência à ação de certos bactericidas (VESS *et al.*, 1993). A interação de microrganismos com materiais de embalagens de PVC deve-se a sua hidrofobicidade, atividade lipolítica e capacidade de adesão, o que pode ainda causar mal cheiro no interior de certas garrafas de água mineral (GUERZONI *et al.*, 1994).

Fungos e actinomicetos constituem a micropopulação predominante na superfície de filmes e afirma-se que a ação de suas enzimas extracelulares tornam outros microrganismos, como bactérias, capazes de crescer sobre o filme (BESSEMS, 1988; BORGMANN-STRAHSEN, 2001). A interação entre fungos e superfícies poliméricas é um fenômeno complexo, pois depende da estrutura molecular e do estado físico do polímero, bem como das condições do meio: pH, presença de oxigênio, umidade e temperatura (KUMAR *et al.*, 1983; KARLSSON & ALBERTSSON, 1995).

A biodegradação de polímeros em geral pode ocorrer via hidrólise ou oxidação de cadeias. A maioria dos polímeros sintéticos biodegradáveis e biopolímeros contém grupos hidrolisáveis ao longo da cadeia principal (HUANG & EDELMAN, 1995). A presença de ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis de substituintes, a estereoconfiguração correta, o balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, e a flexibilidade conformacional contribuem para a biodegradabilidade dos polímeros sintéticos (HUANG & EDELMAN, 1995).

Biofilme - Adesão

A biodeterioração de um polímero sintético pode ser considerada como um fenômeno de adesão de biofilme à superfície polimérica, isto é, os microrganismos atacam a superfície polimérica e a colonizam na forma de biofilme, sendo uma mistura complexa de microrganismos, água e substâncias poliméricas extracelulares (FLEMMING, 1998). A adesão a superfícies é uma estratégia de sobrevivência em meios pobres de nutrientes. Os fatores envolvidos na formação de um biofilme são: superfície (composição e estereoconfiguração da macromolécula, espessura e porosidade do material), umidade do meio, tipos e quantidades de nutrientes e microrganismos presentes (FLEMMING, 1998).

Infravermelho - FTIR

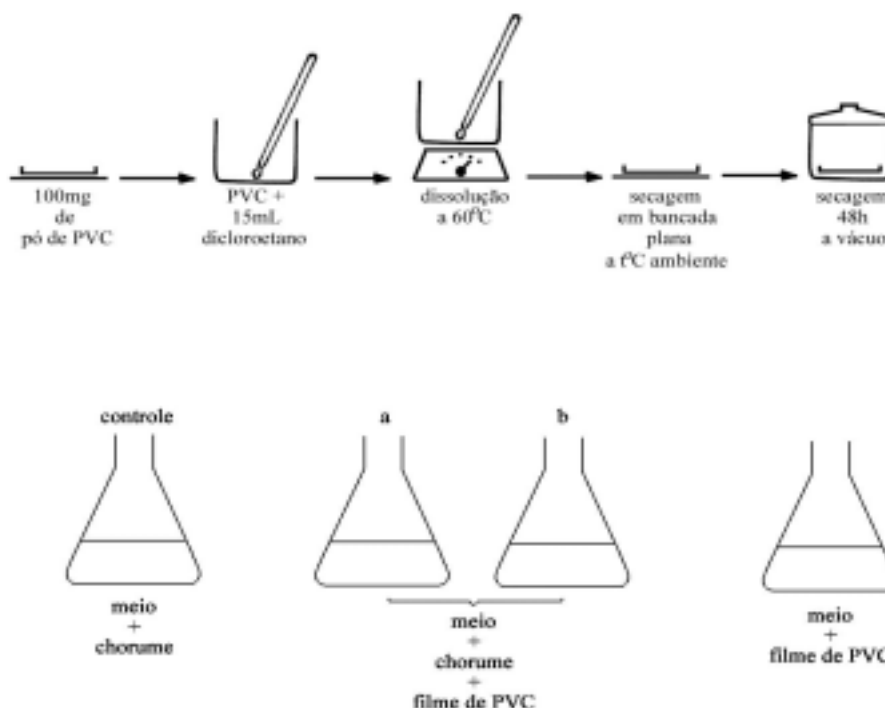
Esta técnica (Infravermelho com Transformada de Fourier) tem sido muito empregada na investigação de filmes poliméricos modificados por estímulos biológicos, térmicos e fotoquímicos. FTIR, técnica baseada no interferômetro de Michelson, que gera ondas cossenoidais, transformadas por algoritmos matemáticos, em espectros de absorção na faixa do infravermelho. Estes fornecem informações a respeito de: composição química, estruturas configuracionais e conformacionais e interações intermoleculares (JASSE, 1983; KOENIG, 1992). É uma técnica mais avançada que o infravermelho dispersivo, pois apresenta vantagens em relação ao aumento da razão sinal-ruído, do aproveitamento de energia, da capacidade de processamento e da rapidez de varredura, sendo portanto muito sensível à pequenas mudanças estruturais da cadeia polimérica (JASSE, 1983).

No caso do PVC e alguns outros polímeros degradados, ocorrem mudanças na faixa do infravermelho, de 1800 a 1600 cm^{-1} , relativas à presença de polienos e grupos carbonílicos (ANTON-PRINET *et al.*, 1998). O comportamento do PVC e de plastisóis de PVC, também foi estudado após tratamento térmico, utilizando-se a técnica de FTIR (MARCILLA *et al.*, 1997). FTIR também tem auxiliado na elucidação de mecanismos de complexação de cádmio-parede celular (via quitina), em condições de concentração tóxica de cádmio (BHANOORI & VENKATESWERLU, 2000).

Este trabalho investigou a biotransformação de filmes finos de PVC tratados com chorume enriquecido com meio mineral e meio Sabouraud, empregando-se medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR).

MATERIAIS E MÉTODOS

Polímero - PVC de massa molar 145.636 g/mol, doado pela Cia. Petroquímica Camaçari, Bahia.



Esquema 1 - Preparo de filmes de PVC por evaporação de soluções de dicloroetano, a 60°C, com secagem à vácuo e Biotratamento por incubação dos filmes de PVC (duplicatas a,b) em meio Sabouraud líquido com suspensão de chorume, durante 3 meses, à temperatura ambiente.

Solvente - 1,2-dicloroetano, pa, marca Reagen.

Meios: Sabouraud (SD) líquido - 10 g/L peptona, 40 g/L glicose (Difco) e 17 g/L ágar (USP-Henrifarma); Mineral (por litro) - K_2HPO_4 - 0,1g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - 0,2g, NaCl - 0,2g, $CaCl_2$ - 0,1g, $FeCl_3$ - 0,02g e $(NH_4)_2SO_4$ - 1g.

Preparo do filme

Os filmes poliméricos de PVC foram obtidos por evaporação de soluções diluídas, "casting", a partir de 1,2-dicloroetano, em placas de Petri a temperatura ambiente (Esquema 1) Os filmes foram secados à vácuo, durante 48 horas (MARTINS-FRANCHETTI *et al.*, 1999) e apresentaram-se como filmes finos, incolores e flexíveis.

Tratamento Microbiano

Os filmes de PVC (em duplicatas) foram incubados em solução de chorume, em meio mineral e Sabouraud, durante 3 meses, a temperatura ambiente (Esquema 1). O chorume foi coletado do lixão municipal de Rio Claro e empregado, neste experimento, misturado com meio mineral (sais minerais) e meio Sabouraud, para possibilitar um crescimento e desenvolvimento mais eficiente e rápido dos microrganismos, por isto chorume enriquecido.

Infravermelho (FTIR)

Dos filmes de PVC, originais e biotratados, foram registrados espectros na faixa do infravermelho, num

espectrofotômetro FTIR, marca Shimadzu, 8300, com resolução de 4 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de PVC incubados em meio mineral e em meio Sabouraud, ficaram levemente esbranquiçados. Os espectros de FTIR destes filmes, não mostraram alterações nas bandas indicativas da presença de novas espécies na cadeia polimérica de PVC (1700 a 1600 cm^{-1} , referentes à vibração de estiramento de grupos C=O e de C=C conjugadas presentes em cadeias carbônicas).

Os filmes de PVC biotratados, em chorume enriquecido, apresentaram-se esbranquiçados, enrugados e rígidos, bem diferentes dos filmes originais: flexíveis e transparentes. Isto é uma indicação de que o filme polimérico não tem mais as mesmas propriedades físico-químicas e mecânicas, que o original. Além disso, o meio líquido com chorume, onde o filme ficou incubado durante 3 meses, continha uma grande quantidade de material gelatinoso, branco, com aspecto de biofilme. Os espectros de FTIR destes filmes, antes e após o biotratamento (Fig. 1a, b), mostraram mudanças na faixa de 1700 a 1600 cm^{-1} , atribuídas ao aparecimento de novas espécies na cadeia polimérica, ou seja, grupos carbonílicos e polienos, respectivamente (bandas marcadas com asterisco: carbonilas: a 1720

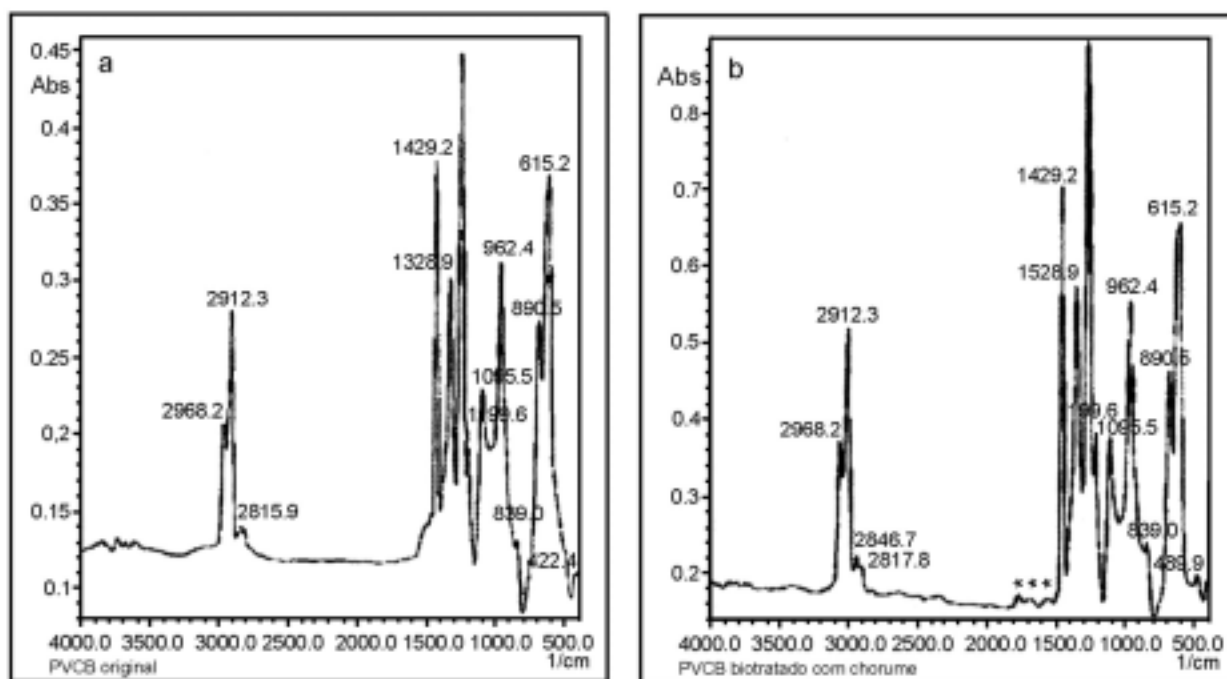


Fig. 1 - FTIR de Filmes de PVC biotratados com suspensão de chorume, em meio líquido de Sabouraud e meio mineral, durante 3 meses, à temperatura ambiente.

a) original.

b) biotratado com chorume em meio líquido, durante 3 meses .

OBS: *indica a presença de novas bandas.

e políenos a 1650 e 1600 cm^{-1}). A presença de carbonilas sugere a oxidação de finais de cadeias do polímero e a de políenos, sugere a desidrocloração da cadeia de PVC (perda de HCl), devido à ação conjunta dos microrganismos, fungos e bactérias, presentes em grande quantidade no chorume, isto é, à ação enzimática extracelular destas espécies e à possível ação do biofilme, sobre a superfície do filme polimérico. Estes resultados concordam com os obtidos em trabalhos anteriores de biodegradação e adesão de microrganismos em matrizes de PVC (KIRBAS *et al.*, 1999; GUERZONI *et al.*, 1994).

CONCLUSÃO

Filmes de PVC biotratados com chorume enriquecido com meio mineral e Sabouraud, durante 3 meses, a temperatura ambiente, sofreram alterações em sua estrutura macromolecular, decorrentes da ação de variados microrganismos presentes no chorume.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, à técnica do laboratório IV e ao desenhista do departamento de

Bioquímica e Microbiologia – UNESP, Rio Claro: Maria Luiza Bertocin de Oliveira Rodrigues e Ronaldo Bella.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTON-PRINET, C.; DUBOIS, J.; GAY, M.; ANDOUM, L.; VERDU, J. Photoageing of rigid PVC-II. Degradation thickness profiles. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.60, p.275-281, 1998.
- BHANOORI, M. & VENKATESWERLU, G. In vivo chitin-cadmium complexation in cell wall of *Neurospora crassa*. *Biochim. Biophys. Acta*, v.1519, p.21-28, 2000.
- BESSEMS, E. The biodeterioration of plasticized PVC and its prevention. *J. Vinyl Technol.*, v.10, n.1, p.3-6, 1988.
- BORGMANN-STRAHSEN, R. & MELLOR, M.T.J. Uma análise de ação de agentes fungicidas em PVC plastificado. *Plástico industrial*, n.32, p.38-47, 2001.
- COX, M.K. Recycling biopol – composting and material recycling. *J. Mat. Sci. Pure Appl. Chem.*, v.A32, n.4, p.607-612, 1995.
- FLEMMING, H.C. Relevance of Biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.59, p.309-316, 1998.
- FRANCHETTI, S.M.M. & MARCONATO, J.C. Decomposição térmica do PVC e detecção do HCl utilizando um indicador ácido-base natural: uma proposta de ensino multidisciplinar. *Química Nova na Escola*, n.14, p.40-42, 2001.

- GUERZONI, M. E. ; SINIGAGLIA, M.; GARDINI, I. Analysis of the interaction between autochthonous bacteria and packaging material in PVC bottled mineral water. *Microbiol. Res.*, v.149, n.2, p.115-122, 1994.
- HUANG, S.J. Polymer waste management – biodegradation, incineration and recycling. *J. Mat. Sci. Pure Appl. Chem.*, v.A32, n.4, p.593-597, 1995.
- HUANG, S.J. & EDELMAN, P. G. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymer In: SCOTT, G & GILEAD, (Ed.). *Degradable polymers: principles & applications*. London, Chapman & Hall, 1995, p.18-23.
- JASSE, B. Fourier transform infrared spectroscopy of synthetic polymers. In: DAWKINS, J.V. (Ed.) *Developments in polymer characterization-4*. London, Applied Science Publishers, 1983, p.91-129.
- KARLSSON, S. & ALBERTSSON, A. C. Techniques and mechanisms of polymer degradation In: SCOTT, G. & GILEAD, D. (Eds.). *Degradable polymers: principles & applications*. London, Chapman & Hall, 1995, p.29-36.
- KLEMCHUK, P.P. Degradable plastics: a critical review. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.21, p.183-202, 1990.
- KIRBAS, Z; KESKIN, N.; GUNER, A. Biodegradation of polyvinylchloride (PVC) by white rot fungi. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v.63, p.335-342, 1999.
- KOENIG, J.L. *Experimental IR spectroscopy of polymers*. ACS Professional Reference Book, Washington, D. C., American Chemical Society, 1992, p.44-76.
- KUMAR, G. S.; KALPAGAM, V. AND NANDI, U. S. Biodegradable polymers: prospects, problems and progress. *J. Mat. Sci. Macromol. Chem. Phys.*, v.C22, n.2, p.225-260, 1983.
- KRUPP, L.R. & JEWELL, W.J. Biodegradability of modified plastics films in controlled biological environments. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.193-198, 1992.
- KÜSTER, E. Biological degradation of synthetic polymers. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, v.35, p.395-404, 1979.
- MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; GARCIA, J.C. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. *Eur. Polym. J.*, v.33, n.4, p.453-462, 1997.
- MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; SILVA, E.R.; TROMBINI, R.C. Biotransformation of PVC films by liquid waste from landfill. *Arq. Inst. Biol.*, São Paulo, v.66, n.2, P.133-136, 1999.
- VESS, R.W.; ANDERSON, L. CARR, J.H.; BOND, W.W.; FAVERO, M.S. The colonization of solid PVC surfaces and the acquisition of resistance to germicides by water microorganisms. *J. Appl. Bacteriol.*, v.74, n.2, p.215-221, 1993.

Recebido em 27/3/02

Aceito em 9/5/02