

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO**

**Isolamento de bactérias com potencial para biodegradação de  
plásticos**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biociências Aplicadas à Farmácia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Biociências Aplicadas à Farmácia

**Orientada:** Danae Kala Rodríguez Bardají

**Orientadora:** Profa. Dra. Eliana Guedes Stehling

Versão corrigida da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biociências Aplicadas à Farmácia em 04/09/2018. A versão original encontra-se disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP.

Ribeirão Preto

2018

## RESUMO

Bardají, D. K. R. **Isolamento de bactérias com potencial para biodegradação de plásticos.** 2018. 83 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

Os plásticos são moléculas poliméricas de cadeia longa. O plástico é versátil, leve, flexível, resistente à umidade, forte e economicamente viável. Essas qualidades atraentes levam a um consumo excessivo de bens plásticos. No entanto, eles são duráveis e muito difíceis de degradar pelo que os materiais plásticos que são usados na fabricação de tantos produtos se tornam resíduos com poder de permanência. Nossa tremenda atração pelo plástico, juntamente com uma propensão inegável de consumir cada vez mais, descartar, jogar lixo e, assim, poluir, tornou-se uma combinação de natureza letal. A produção anual de plásticos duplicou nos últimos 15 anos, alcançando 245 milhões de toneladas, portanto, uma grande quantidade de plásticos é acumulada no meio ambiente gerando problemas ecológicos. O objetivo do presente estudo foi isolar bactérias de um aterro sanitário e de uma amostra de água contaminada com diesel com potencial para degradar o polietileno e outros plásticos, como o polivinil e o poliuretano. Essas bactérias foram isoladas em Ribeirão Preto, SP, utilizando filmes dos três tipos de plástico como fonte de carbono e meio mínimo de sais (MMS). Após a extração do DNA genômico foi utilizada a técnica de reação em cadeia da polimerase (PCR) para detectar o gene *alkB* e as bactérias que apresentaram esse gene foram identificadas e incubadas com os filmes dos plásticos (polietileno, poliuretano e policloreto de vinil) e o meio MMS (90mL) por 6 meses. Após a incubação foram realizadas as análises de perda de peso, dos espectros obtidos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (EIVTF) e das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a capacidade de biodegradação dos isolados. Foram realizados também testes de suscetibilidade antimicrobiana para conhecer o perfil de resistência dos isolados. Dois isolados bacterianos apresentaram o gene *alkB* e foram identificados como *Paenibacillus* sp. S5 e *Bacillus cereus* A1, respectivamente, utilizando o sequenciamento do gene 16S rDNA. Após o período de incubação foi detectada uma diferença significativa no peso final em relação ao peso inicial para os 3 tipos de plástico e também foram observadas alterações químicas pela EIVTF, como o aparecimento de novos grupos funcionais e rupturas de ligações, sendo essas alterações mais evidentes para os filmes de polietileno. Através da MEV foram visualizadas mudanças físicas, como formação de poros e fissuras, e colonização bacteriana na superfície plástica em todos os casos, especialmente nos filmes de polietileno. Os resultados mais promissores foram obtidos com o isolado *Paenibacillus* sp. S5, na biodegradação dos três plásticos testados. Esse isolado apresentou suscetibilidade a todos os antibióticos testados, exceto para amicacina e *B. cereus* A1 foi resistente a 7 dos 12 antibióticos testados. Portanto, as bactérias do presente estudo, especialmente o *Paenibacillus* sp. S5 podem ser utilizadas em processos de biodegradação para a eliminação de plásticos do meio ambiente.

**Palavras-chaves:** Contaminação por plásticos, biodegradação, perda de peso, EIVTF, MEV, susceptibilidade antimicrobiana.

# ***INTRODUÇÃO***

## 1 INTRODUÇÃO

A biodiversidade e a ocorrência de micro-organismos degradadores de polímeros é variável e depende do local de isolamento (solo, mar, lodo ativado, etc). Usualmente ocorre a aderência e a colonização dos micro-organismos na superfície dos plásticos, sendo a degradação enzimática decorrente da hidrólise do polímero em oligômeros, dímeros e monômeros de baixo peso molecular, os quais são finalmente mineralizados em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A degradação microbiana de plásticos tem sido relatada por diferentes gêneros de bactérias e fungos, entre eles, *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Ralstonia* e *Bacillus*, para uma ampla gama de polímeros sintéticos (Priyanka & Archana, 2011).

Os *Bacillus* são bactérias Gram-positivas, aeróbias obrigatórias ou facultativas, catalase positivas, produtoras de endósporos e pertencentes ao filo Firmicutes. Muitas espécies de *Bacillus* podem produzir grandes quantidades de enzimas que são usadas em diferentes indústrias (Sing et al., 2016). *Paenibacillus* é um gênero bacteriano classificado como anaeróbico facultativo, formador de endósporos, originalmente incluído no gênero *Bacillus*. Bactérias pertencentes a esse gênero foram detectadas em uma variedade de ambientes, incluindo solo, água, rizosfera, vegetais e insetos, bem como no ambiente hospitalar. Entre as espécies mais conhecidas destaca-se o *Paenibacillus polymyxa*, que é capaz de fixar nitrogênio, sendo utilizado na agricultura e na horticultura (Natarajan et al., 2013).

### 1.1 Plásticos

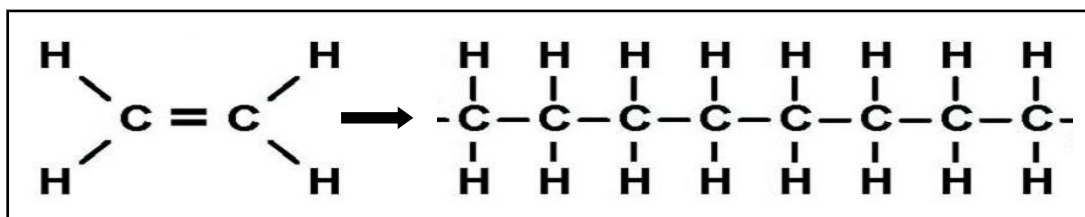
A palavra plástico vem do grego "plastikós", que significa que pode ser moldado em diferentes formas. Os plásticos são polímeros compostos por carbono, silício, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e cloreto (Mukherjee & Chatterjee 2014) e constituídos por um conjunto de monômeros unidos por ligações químicas. São extraídos do carvão, do gás natural e do petróleo (Kale et al., 2015; Trivedi et al., 2016).

Os plásticos podem ser classificados como materiais termofixos ou termoplásticos. Os plásticos termofixos têm estrutura altamente reticuladas, enquanto os termoplásticos são sólidos lineares que podem ser endurecidos e suavizados por processos repetidos de aquecimento e resfriamento. Eles também são considerados como plásticos não biodegradáveis (RaziyaFathima et al., 2016; Gnanavel et al., 2012). A produção anual de

plásticos no mundo duplicou nos últimos 15 anos para 245 milhões de toneladas (Plastic Europe, 2015).

## 1.2 Polietileno

O polietileno (PE) é um dos mais abundantes polímeros sintéticos produzidos comercialmente (Gajendiran et al., 2016) e representa até 64% dos plásticos sintéticos produzidos, sendo utilizado principalmente na fabricação de sacolas plásticas, garrafas e recipientes descartáveis (Byuntae et al., 1991; Balasubramanian et al., 2010). É um polímero termoplástico linear constituído de cadeias longas de monômeros de etileno (Figura 1). A fórmula geral do polietileno é  $C_nH_{2n}$ , onde 'n' é o número de átomos de carbono. Existem três tipos principais de PE, o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (Usha et al., 2011).



**Figura 1** - Representação esquemática da polimerização do polietileno.

O PEAD tem poucas ramificações, proporcionando forças intermoleculares e resistência à trações mais fortes do que o PEBD. Fisicamente o PEAD é mais duro, mais opaco e pode suportar temperaturas maiores (120°C) (Balasubramanian et al., 2010).

O PEBD é definido por uma faixa de densidade de 0,910-0,940 g/cm<sup>3</sup>. Não é reativo à temperatura ambiente, exceto por agentes oxidantes fortes. Pode suportar temperaturas de 80°C continuamente e 95°C por um curto período de tempo. É translúcido ou com variações opacas e é bastante flexível e resistente, mas quebrável. O PEBD tem ramificação em aproximadamente 2% dos átomos de carbono (Pramila & Ramesh 2011).

### 1.2.1 Contaminação ambiental por resíduos de plásticos

Os resíduos de plástico representam 20-30% do volume total de resíduos sólidos em aterros domésticos devido à grande quantidade de resíduos gerados e também porque os resíduos de plástico são recalcitrantes e permanecem depositados em aterros por longos períodos de tempo (Ishigaki et al., 2004).

O uso de polietileno está crescendo em todo o mundo em uma taxa de 12% ao ano e cerca de 140 milhões de toneladas desses polímeros sintéticos são produzidos em todo o mundo a cada ano. Com uma quantidade tão grande de polietileno acumulada no meio ambiente e gerando problemas ecológicos de resíduos de plástico, milhares de anos são necessários para uma degradação eficiente (Usha et al., 2011).

Os resíduos de plástico no oceano normalmente possuem níveis bastante elevados de poluentes orgânicos. Os produtos químicos tóxicos, como os bifenilos policlorados (PCB), o nonilfenol (NP), os pesticidas orgânicos como o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), os éteres difenílicos polibromados (PEBDs) e o bisfenol A (BPA) são frequentemente encontrados em detritos plásticos oceânicos (Mato et al 2001, Rios et al., 2007; Hirai et al., 2011). Estes agentes tóxicos estão associados a muitos problemas de saúde, incluindo comprometimento do desenvolvimento do feto (comprometimento neurológico, anormalidades de crescimento e desequilíbrios hormonais), câncer, distúrbios endócrinos, alterações neurocomportamentais, artrite e hipometilação de DNA (Schechter et al., 2010; Trudel et al., 2011; Chung et al., 2011; Zhou et al., 2011).

As sacolas de plástico de polietileno podem causar bloqueio no intestino de peixes, aves e animais marinhos, uma vez que estas são muitas vezes confundidas com alimentos por mamíferos marinhos (Secchi & Zurzur 1999; Spear et al., 1995). Devido à poluição por plástico no meio marinho, aproximadamente 267 espécies estão sendo afetadas, incluindo todos os mamíferos, tartarugas marinhas e aves marinhas (Coe & Rogers, 1997). A vida selvagem terrestre também pode ser afetada, uma vez que o plástico pode prender-se ao sistema digestivo e bloquear a digestão, especialmente quando é poroso ou em forma de sacolas. Os animais terrestres também são capazes de transportar detritos marinhos para novas áreas (Censky et al., 1998; Barnes & Milner, 2005).

As sacolas de compras após a sua vida útil podem ser encontradas em ruas, calçadas, praias e no sistema de esgoto, podendo servir como um habitat adequado para vetores causadores de doenças, incluindo os mosquitos (Njeru, 2006). Alguns locais proibiram a

distribuição de sacolas plásticas por supermercados e outros estabelecimentos comerciais em decorrência dos diversos problemas ambientais gerados por esses compostos (Gajendiran et al. 2016).

### **1.2.2 Degradação do polietileno**

Existem diferentes métodos para a eliminação de plásticos, tais como incineração, reciclagem e aterros sanitários (Sharma & Sharma, 2004; Deepika & Madhuri 2015), entretanto, cada um tem suas próprias limitações. Os detritos plásticos em aterros também atuam como fonte para vários poluentes ambientais secundários. Os poluentes incluem compostos orgânicos voláteis como benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno e trimetilbenzeno, liberados tanto como gases como contidos em lixiviados (Tsuchida et al., 2011).

Muitas vezes a incineração de plásticos leva à formação de numerosos compostos prejudiciais à saúde humana e à microbiota, sendo a maioria deles liberada para a atmosfera. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), compostos bifenilos policlorados (PCB), metais pesados, radicais livres à base de carbono e oxigênio tóxicos, sem mencionar quantidades significativas de gases de efeito estufa, especialmente dióxido de carbono, são produzidos e liberados quando os plásticos são incinerados (Tsuchida et al., 2011). Os processos de reciclagem surgem como alternativa para contornar as deficiências do aterro e da incineração, entretanto, é um processo relativamente caro e ineficiente. Além disso, a presença de aditivos e impurezas pode complicar o procedimento de reciclagem e diminuir o rendimento e a qualidade do produto recuperado (Webb et al., 2013).

Os plásticos podem ser afetados por degradação química, térmica ou biológica. A degradação de um polímero é afetada por muitos fatores como temperatura, umidade, oxigênio, luz do sol, estresse, organismos vivos e contaminantes (Muthukumar & Shanthi Veerappapillai, 2014).

A biodegradação ou degradação biológica consiste nos processos resultantes do ataque de um determinado composto por um organismo vivo, entre eles, as bactérias e os fungos (Kelen, 1983). Essa tecnologia oferece uma oportunidade para degradação de resíduos sólidos de origem polimérica, sendo considerado um procedimento barato e um processo que não acarreta prejuízo ao meio ambiente (Gautam et al., 2007). A biodegradação é de grande

importância para polímeros imiscíveis em água, visto que eles podem entrar em córregos de água impossibilitando a reciclagem ou a incineração dos mesmos (Shah et al., 2008).

A biodegradação envolve agentes microbianos, não requer calor e o material orgânico pode ser degradado de forma aeróbica ou anaeróbica. Em aterros sanitários e sedimentos, os plásticos são normalmente degradados anaerobicamente, enquanto no solo ocorre a biodegradação aeróbica. A biodegradação aeróbica leva à produção de água e CO<sub>2</sub>, enquanto que a biodegradação anaeróbica resulta na formação de água, CO<sub>2</sub> e metano como produtos finais (Gu et al., 2000, Sangale et al., 2012).

A biodegradabilidade depende não só da origem do polímero, mas também de sua estrutura química e das condições ambientais. O plástico degradável é aquele em que a degradação resulta da ação de micro-organismos que ocorrem naturalmente, como bactérias, fungos e algas. As sacolas biodegradáveis são feitas de polímeros que se degradam quando expostos à luz solar, à água ou ao ar (Vroman & Tighzert 2009). Qualquer mudança física (como perda de peso da amostra, resistência à tração) ou química (como a produção de dióxido de carbono) no material, sugere a degradação biológica por micro-organismos (Muthukumar & Shanthi Veerappapillai, 2015).

O polietileno pode ser suscetível à degradação microbiana adicionando amido e pró-oxidantes, os quais são utilizados na fabricação do polietileno biodegradável (Muthukumar & Veerappapillai, 2015). Os bioplásticos contendo amido são os mais utilizados, uma vez que o amido melhora a natureza hidrofílica do polietileno para que este possa ser catalisado pela enzima amilase (Trivedi et al., 2016; Shah et al., 2008).

Recentemente foi desenvolvido o polietileno biodegradável chamado de polietileno oxibiodegradável, o qual é produzido com adição de aditivos sob a forma de metais de transição (Mn-estearato, Cu-estearato, Ni-estearato e Fe-estearato) e exposto à irradiação UV, tendo, por isso, um peso molecular inferior ao polietileno convencional. Os metais de transição são geralmente empregados como aditivos pró-oxidantes e catalisam a cisão de PE através da formação de radicais livres (European Bioplastics 2009; Mohan & Suresh 2015).

### **1.2.3 Micro-organismos envolvidos**

Diferentes tipos de micro-organismo degradam diferentes grupos de plásticos (Raziyafathima et al., 2016) (Tabela 1). O potencial dos micro-organismos degradadores de



polietileno tem sido curiosidade desde 1961, quando Fuhs et al. (1961) relatou que vários micro-organismos podem consumir parafina como fonte de carbono.

**Tabela 1** - Micro-organismos mais frequentemente associados à biodegradação do polietileno.

Micro-organismos	Referências
<i>Pseudomonas</i>	Nanda et al., 2010; Sing et al., 2016; Kyaw et al., 2012; Deepika and Jaya, 2015; Balasubramanian et al., 2010; Kathiresan et al., 2003; Priyanka and Archana, 2011, Nanda and Sahu, 2010
<i>Staphylococcus</i>	Sing et al., 2016
<i>Bacillus</i>	Sing et al., 2016
<i>Streptomyces</i>	Deepika and Jaya, 2015
<i>Arthrobacter</i>	Balasubramanian et al., 2010
<i>Moraxella</i>	Kathiresan et al., 2003
<i>Streptococcus</i>	Priyanka and Archana, 2011
<i>Proteus</i>	Priyanka and Archana, 2011
<i>Micrococcus</i>	Priyanka and Archana, 2011
<i>Lysinibacillus</i>	Esmaeili et al., 2013
<i>Rhodococcus</i>	Gilan et al., 2004, Bonhomme et al., 2003, Nanda and Sahu, 2010

A capacidade de degradar polímeros depende das enzimas produzidas pelos micro-organismos, as quais convertem os polímeros em oligômeros e depois em monômeros. Estes produtos solúveis em água, clivados enzimaticamente, são absorvidos pelas células microbianas como fonte de carbono onde são metabolizados (Vasile 1993). Até o presente momento são descritos 19 gêneros de bactérias e 12 gêneros de fungos capazes de degradar o PEBD. Esses micro-organismos são normalmente isolados de uma variedade de fontes, como o solo de rizosfera de manguezais, água marinha e de resíduos plásticos de locais de despejo (Rutkowska et al., 2002, Kale et al., 2015).

Para elucidar os mecanismos de degradação, duas estratégias diferentes são descritas na literatura. Na primeira abordagem, estudos de degradação foram realizados usando linhagens puras capazes de degradar o polietileno, sendo uma maneira conveniente de investigar rotas

metabólicas ou avaliar o efeito de diferentes condições ambientais na degradação desse polímero. Uma desvantagem desta abordagem é que ela ignora a possibilidade de que a biodegradação do polietileno possa ser resultado de um processo cooperativo entre diferentes espécies. Essas limitações são evitadas pela segunda abordagem, na qual são utilizados ambientes complexos e comunidades microbianas (Restrepo-Flórez et al., 2014).

As comunidades microbianas ou consórcios microbianos são definidos como conjuntos multiespecíficos que coexistem em um nicho ecológico. Os micro-organismos do consórcio microbiano trabalham em um substrato complexo até degradá-lo em diferentes monômeros simples (Sowmya et al., 2015). O crescimento dos micro-organismos é influenciado por vários fatores, incluindo a disponibilidade de água, potencial redox, temperatura, fonte de carbono e fonte de energia (Sand 2003).

A ação de micro-organismos em materiais poliméricos pode ocorrer de três formas diferentes: a) Um efeito biofísico em que o crescimento celular pode ser causado pela perda de resistência mecânica em polímeros; b) Um efeito bioquímico onde as substâncias produzidas por micro-organismos podem atuar sobre os polímeros; e c) A ação enzimática direta, em que as enzimas microbianas atacam os componentes de produtos do plástico, promovendo rupturas oxidativas na cadeia polimérica (Maddever & Chapman, 1989).

Os genes envolvidos na degradação do polietileno têm sido pouco relatados na literatura. Yoon et al. (2012) investigaram a degradação de polietileno utilizando hexadecano como composto modelo e o gene *alkB* foi investigado. Esse gene codifica para a enzima alceno hidroxilase, a qual catalisa o primeiro passo do processo de degradação dos alcanos. Na tabela 1 estão descritos os principais micro-organismos associados à biodegradação do polietileno.

#### **1.2.4 Mecanismos de biodegradação do PEBD**

A biodegradação é influenciada por diferentes fatores que incluem características do PEBD, tipo de organismo e natureza do pré-tratamento (Sen & Raut 2015). Quanto à natureza do pré-tratamento, Somyia et al. (2014) relataram que a eficiência de *Trichoderma harzianum* e *Chaetomium globosum* para usar o polietileno como única fonte de carbono tratado com UV era mais eficiente do que o tratamento de autoclavação ou esterilização.

Os mesmos resultados foram obtidos anos antes por Albertsson et al. (1987). Os autores concluíram que os grupos carbonila são produzidos por radiação UV ou por agentes oxidantes e que esses grupos são os principais fatores para o início da biodegradação. Os grupos carbonila facilitam a ação enzimática, que, na presença de água, forma segmentos mais curtos de cadeias de polietileno que são atacadas por micro-organismos, resultando em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> como produtos finais.

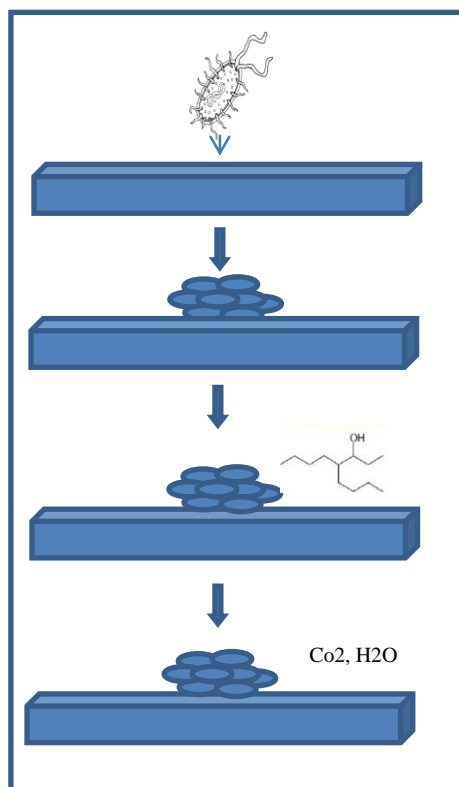
A biodegradação de polímeros envolve as seguintes etapas: ligação do micro-organismo à superfície do polímero, crescimento dos micro-organismos utilizando o polímero como fonte de carbono, degradação primária do polímero e degradação final (Figura 2) (Gnanavel et al., 2012). Estudos sobre a ligação do micro-organismo ao polietileno identificaram que a principal limitação do processo de colonização é a hidrofobicidade relativamente alta do polímero em contraste com as superfícies regularmente hidrófilas da maioria dos micro-organismos (Gilan et al. 2004). Teoricamente, o polietileno pode ser usado como fonte de carbono para micro-organismos, semelhante a muitos outros hidrocarbonetos. No entanto, seu alto peso molecular limita seu uso como substrato para iniciar reações enzimáticas (Yoon et al., 2012).

Os PEBDs são muito grandes para atravessarem as membranas celulares, então, devem primeiro ser despolimerizados em pequenos monômeros antes que possam ser absorvidos e biodegradados pelas células microbianas (Swift, 1997). Os subprodutos do polietileno variam de acordo com as condições de degradação. Em presença de condições aeróbicas, CO<sub>2</sub>, água e biomassa microbiana são os produtos finais de degradação, enquanto que em condição anaeróbica, CO<sub>2</sub>, água, metano e biomassa microbiana são os produtos finais. Sob condição sulfidogênica, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e biomassa microbiana são os produtos finais (Arutchelvi et al., 2008).

### **1.2.5 Determinação da biodegradação do polietileno**

A avaliação das mudanças visíveis nos plásticos pode ser realizada em quase todos os testes. Os fatores analisados para descrever a degradação incluem a rugosidade da superfície, a formação de furos ou fissuras, a fragmentação, as mudanças de cor ou a formação de biofilmes na superfície. Essas mudanças não comprovam a presença de um processo de biodegradação em termos metabólicos, mas o parâmetro de mudanças visuais pode ser usado como uma primeira indicação de qualquer ataque microbiano (Gnanavel et al., 2012).

O nível de degradação de polietileno pode ser determinado por vários métodos. No nível topográfico, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para ver o nível de cisão e aderência dos micro-organismos na superfície do polietileno antes e depois do ataque microbiano. A micro destruição das pequenas amostras é amplamente analisada por uma ferramenta importante, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EIVTF) e, devido à recente gradação deste instrumento, o mapa dos compostos identificados na superfície da amostra pode ser documentado através da coleta de um grande número de espectros EIVTF (Sangale et al., 2012).



**Figura 2** - Etapas da biodegradação dos polímeros (Fonte: autor)

A biodegradabilidade do polímero pode ser também caracterizada pela monitoração da taxa de evolução de  $\text{CO}_2$ , absorção de  $\text{O}_2$  e taxa de crescimento dos organismos. Devem ser seguidos vários testes na avaliação da degradação do plástico devido às seguintes razões (Kale et al., 2015): 1. A perda de peso pode ser devida à lixiviação de aditivos, incluindo plastificantes; 2. A produção de dióxido de carbono pode resultar da degradação da fração de baixo peso molecular do polímero, sem degradação de cadeias mais longas; 3. A perda de aditivos ou mudanças muito pequenas no plástico podem afetar a força do plástico.

### 1.3 Poliuretanos

O poliuretano (PUR) é um polímero utilizado com grande frequência em diversos tipos de indústrias. Os PURs foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937 e a produção desses compostos tornou-se um sucesso, sendo um negócio de bilhões de dólares. O consumo global de PUR foi de cerca de 8 milhões de toneladas no ano 2000 e o mercado de PUR global é dominado pelas espumas rígidas e flexíveis, que em conjunto representaram mais de 65% da demanda total de PUR em 2011 (Reisch, 1990).

Os PURs estão presentes em muitos aspectos da vida moderna e representam uma classe de polímeros que tem encontrado um uso generalizado na fabricação de dispositivos médicos, tais como enxertos vasculares, diafragmas cardíacos artificiais e cateteres, e também na área automotiva. Os PURs também podem ser encontrados em produtos tais como revestimentos, adesivos, tintas, preenchimentos, elastômeros e peles sintéticas (Reisch, 1990).

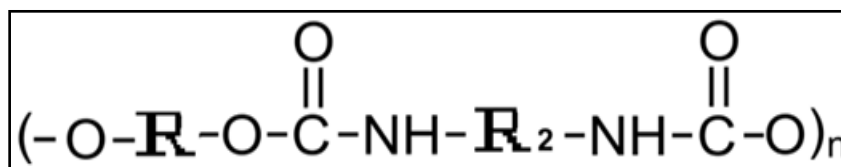
Por várias razões, os PURs estão substituindo os polímeros mais antigos. O governo dos Estados Unidos tem eliminado progressivamente a borracha clorada em fuzileiros navais, aeronaves e revestimentos devido à presença de compostos orgânicos voláteis perigosos para o ambiente (Reisch, 1990). Os fabricantes de automóveis estão substituindo as borrachas de látex em assentos de carro e estofamento no interior por espuma de PUR devido à sua menor densidade e maior flexibilidade (Ulrich, 1983).

Outra vantagem dos PURs se deve ao fato destes compostos possuírem maior resistência à tração e pontos de fusão, tornando-os mais duráveis. A sua resistência à degradação pela água, óleos e solventes os tornam uma excelente escolha para a substituição de outros materiais plásticos. Como revestimentos, exibem excelente aderência para muitas substâncias, resistência à abrasão, propriedades elétricas e resistência às condições atmosféricas para fins industriais (Ulrich, 1983).

#### 1.3.1 Estrutura química e física dos poliuretanos

O PUR é um polímero em que a unidade de repetição contém um radical uretano. Além disso, outros grupos tais como ureia, éster, éter ou um radical aromático também podem ser incluídos (Bayer, 1947), entretanto, a adição destes grupos funcionais pode resultar na diminuição de grupos de uretano no polímero. O átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é

transferido para o átomo de nitrogênio do isocianato. A grande vantagem do PUR é que a cadeia não é composta exclusivamente por átomos de carbono, mas inclui também heteroátomos como oxigênio e nitrogênio. A fórmula mais simples para o PUR é a linear, representada na figura 3.



**Figura 3** - Fórmula geral dos PURs. R1 representa um grupo hidrocarboneto que contém o álcool, o símbolo R2 representa uma cadeia de hidrocarboneto e “n” é o número de repetições.

O termo polioliol é a abreviação para os álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos (di ou polihidroxilados), os quais, juntamente com os isocianatos, são componentes essenciais para a formação dos poliuretanos. Um iniciador polifuncional para a síntese de polióis para poliuretanos elásticos é o glicerol, composto que apresenta três grupos hidroxilas por Mol (92g/Mol) (Oppe &

Salvagnini, 2007).

As variações no número de substituições e o espaçamento entre e dentro das cadeias ramificadas produzem PURs que vão desde a forma linear a ramificada, flexível a rígida. Os PURs lineares são usados para a fabricação de fibras e moldagem (Urbanski et al. 1977) e os PURs flexíveis são utilizados na produção de ligantes e revestimentos (Saunders e Frisch, 1964). Espumas de plásticos rígidos e flexíveis, as quais constituem a maioria dos PURs produzidos, podem ser encontradas em várias formas na indústria (Fried, 1995). Utilizando pré-polímeros de baixa massa molecular, vários co-polímeros em bloco podem ser produzidos. O grupo hidroxila terminal permite que blocos alternativos, chamados segmentos, possam ser inseridos na cadeia de PUR. Uma variação nestes segmentos resulta em diferentes graus de resistência à tração e elasticidade. Os blocos que fornecem a fase rígida cristalina e contêm o extensor de cadeia são referidos como segmentos rígidos (Fried 1995). Aqueles que originam uma fase amorfa e de borracha contendo o poliéster/poliéter são chamados segmentos macios. Comercialmente, esses polímeros em bloco são conhecidos como PURs segmentados (Young & Lovell, 1994).

### 1.3.2 Problemas ambientais com resíduos plásticos de poliuretano

Os problemas ecológicos relacionados à poluição ambiental por polímeros sintéticos como o plástico são preocupações atuais; especialmente porque são de difícil degradação. Os resíduos de poliuretano são atualmente depositados em aterro e reciclados. Nos países desenvolvidos, a maior parte do PUR acaba na deposição em aterros (Shah, 2012). A reciclagem de PUR é feita mecanicamente por retificação, colagem de espuma flexível, pressão adesiva e moldagem por compressão dos resíduos de PU ou, quimicamente, por recuperação da unidade de alimentação (recuperação dos monômeros) utilizando técnicas como a glicólise, hidrólise, pirólise e hidrogenação ([www.polyurethane.org](http://www.polyurethane.org), 2007).

O PUR é um dos principais resíduos plásticos descartados a cada ano. Os isocianatos que fazem parte da composição química dos PURs são altamente tóxicos e afetam não só o trabalhador durante a fabricação, mas também as pessoas que vivem nas áreas que circundam as instalações de fabricação do PUR. Além de isocianatos, catalisadores de metais tóxicos são utilizados durante a fabricação de PUR, os quais contaminam o meio ambiente. O processo hormonal pode ser interrompido em animais expostos a esses produtos químicos (<http://www.environmentalhealthnews.org>).

### 1.3.3 Degradação dos poliuretanos

As reações que levam à quebra de ligações químicas e as alterações na estrutura química do polímero podem ser realizadas por agentes físicos, químicos ou biológicos. Baseando-se na natureza do agente causador da degradação do polímero, essas reações podem ser classificadas como degradação térmica, degradação foto-oxidativa, degradação catalítica, degradação química e biodegradação (Pospisil & Nespurek, 1997).

A degradação ambiental de PUR depende da sua natureza química e da sua composição estrutural. Vários parâmetros como condições durante o processamento, adição de aditivos, grau de cristalinidade e proporção do segmento macio para o segmento duro, são responsáveis pela variação na degradabilidade do PUR (Marten et al., 2000).

A biodegradação de PUR ocorre por dois mecanismos diferentes: (a) oxidação biológica e (b) hidrólise biológica. Em geral, os poliéster-uretanos são susceptíveis à degradação hidrolítica devido aos grupos ésteres nos segmentos macios enquanto os poliéter-uretanos são susceptíveis a degradação oxidativa (Darby & Kaplan, 1968).

O mecanismo de hidrólise biológica de PUR, na presença de enzimas de tipo hidrolase, inclui três passos: em primeiro lugar, a dissolução química de ligações éster e amida da cadeia do polímero; em segundo lugar, a diminuição do peso molecular e da viscosidade; e, finalmente, clivagem de todas as redes de polímeros (Shah et al., 2008).

A degradação oxidativa tem sido geralmente associada com poliéter-uretanos, uma vez que muitos estudos determinaram que estes polímeros se degradam por captação do hidrogênio-alfa adjacente ao oxigênio em poliéteres e policarbonatos (Xie et al., 2009).

## **1.4 Cloreto de polivinil**

O Cloreto de Polivinil, comumente chamado pela sigla PVC, é um polímero termoplástico e um dos materiais mais utilizados. Descoberto em 1835, o PVC começou a ser produzido comercialmente em 1927 (Folarin & Sadiku, 2011). Devido às suas características físicas (simples moldagem e firmeza), seu preço baixo e processo de obtenção fácil tornou-se um dos plásticos mais utilizados no mundo, sendo utilizado em uma ampla variedade de aplicações.

O PVC pode ser considerado um polímero polivalente, pois pode se apresentar com formatos muito rígidos (como tubos e conexões) ou altamente flexíveis (como bolsas de sangue, fios e cabos). É um material muito importante no setor de construção, sendo encontrado em materiais de construção, tubos e condutos, pavimentos, revestimentos de janelas e revestimentos de parede. Na União Européia, 60% do vinil é usado em aplicações de construção. São utilizados 25% adicionais em eletrodomésticos e móveis (Appiaha et al., 2017).

O cloreto de polivinil é um material de resina sólida sintética, comumente conhecido como vinil. A composição molecular comum dos plásticos é carbono e hidrogênio, mas algumas características podem ser desenvolvidas se o oxigênio, cloro, flúor e/ou nitrogênio forem adicionados à mistura (ECMSIG, 2004).

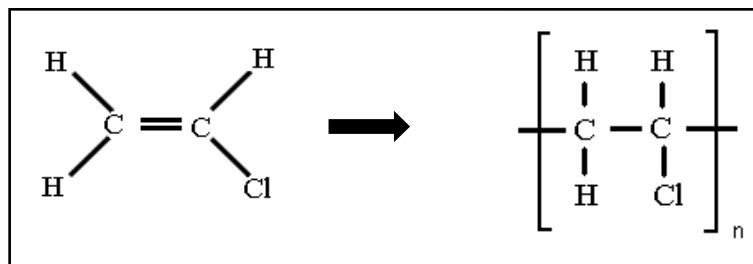
### **1.4.1 Estrutura química e física do cloreto do polivinil**

O PVC é composto de duas matérias-primas básicas: etileno e cloro. O cloro representa 57% do peso, sendo obtido do sal comum (NaCl) pelo processo de eletrólise, e o etileno com



43%, vindo do craqueamento do petróleo. Da reação dos dois produtos resulta o dicloroetano, da onde se obtém o gás cloreto de vinil, monômero do PVC (Yadav et al., 2014).

O PVC logo é formado a partir de cloreto de vinil em um processo especial de fabricação de plásticos a quente que polimeriza monômeros tóxicos de cloreto de vinil gasoso  $[C_2H_3Cl]$  em cadeias de polímero sólido não tóxico  $[(C_2H_3Cl)_n]$  (Figura 4). Após o processo de polimerização, o PVC pode passar por diversos acabamentos, tais como extrusão, injeção, etc (Suresh et al., 2017).



**Figura 4** - Representação da polimerização do PVC

A presença do cloro é a responsável pelas inúmeras formas e propriedades do PVC. Como possui as características de anti-chama e auto-extinguível, além de ser bom isolante elétrico, é bastante utilizado na fabricação de cabos elétricos. É quimicamente inerte, ou seja, não é afetado por ácidos, bases, soluções aquosas e mesmo fortes agentes oxidantes têm fraca ação sobre esse material (Folarin & Sadiku, 2011).

Devido à instabilidade da ligação carbono-cloro na cadeia, o polímero pode ser degradado a temperaturas acima de  $700^{\circ}C$  e à luz ultravioleta. Ele é compatível com diversos aditivos que, dependendo das quantidades empregadas, podem modificar completamente as características dos produtos finais, obtendo-se produtos transparentes ou opacos, rígidos ou flexíveis. Os ftalatos (ou ésteres de ftalato) são ésteres de ácido ftálico e são o tipo mais comum de aditivos em geral (Van et al., 2008).

#### 1.4.2 Problemas ambientais com resíduos plásticos de cloreto de polivinil

A crescente exploração dos termoplásticos, especialmente o PVC, na prática doméstica, na atividade científica e nas funções tecnológicas tornou-se uma grande preocupação ambiental (Anwar et al., 2013). A acumulação de PVC no meio ambiente afeta gravemente a fauna, a flora e a saúde do solo e causa riscos para a saúde humana e animal

(Barnes et al., 2009). Na Índia, os resíduos de PVC, aumentaram até 3,1 milhões de toneladas métricas em 2017.

Grandes quantidades de compostos organoclorados perigosos são formadas acidentalmente e lançados no meio ambiente em vários pontos do ciclo de vida do PVC. A formação de subprodutos organoclorados perigosos começa com a produção do gás cloro (Thornton, 2000). Quantidades extremamente grandes (da ordem de um milhão de toneladas por ano) de resíduos perigosos ricos em cloro são gerados na síntese do dicloreto de etileno (EDC) e do monômero de cloreto de vinilo (VCM), as matérias-primas para PVC (Hansen, 1999).

Os organoclorados tendem a ter várias características, todas derivadas das propriedades químicas fundamentais do átomo de cloro. As mesmas propriedades que tornam o cloro e os organoclorados úteis em aplicações industriais, de fato, são responsáveis por seus riscos ambientais (Thornton, 2000). A propriedade de reatividade faz o gás de cloro ser extremamente reativo e o torna um agente eficaz de lixiviação, desinfetante e matéria-prima química, mas também resulta na geração de uma mistura diversa de subprodutos, geralmente contendo centenas ou milhares de organoclorados, incluindo dioxinas, sempre que o cloro é usado (Henschler, 1994).

Os organoclorados que se quebram geralmente degradam-se em outros organoclorados, que podem ser mais persistentes e tóxicos do que a substância original. A estabilidade torna os organoclorados úteis, como os plásticos e os solventes, mas permite que se acumulem e se distribuam globalmente. A solubilidade no óleo aumenta com cada átomo de cloro adicionado e torna os organoclorados úteis como solventes e fluidos dielétricos, mas é diretamente responsável pela tendência de bioacumulação. A toxicidade geral dos organoclorados aplica-se a todos os tipos de efeitos tóxicos como toxicidade aguda, subcrônica e crônica, toxicidade reprodutiva, mutagenicidade e carcinogenicidade, tornando-os perigosos para os seres humanos e para a vida selvagem, uma vez que entram no meio ambiente (Pinheiro & Monteiro, 1992).

Produtos perigosos também são criados e lançados no ambiente durante a incineração de resíduos perigosos da produção de EDC e VCM, incluindo a incineração de produtos de PVC. Estas misturas químicas incluem poluentes extremamente perigosos como as dioxinas cloradas (dibenzodioxinas policloradas), furanos clorados (dibenzofuranos policlorados), bifenilos policlorados (PCB), hexaclorobenzeno (HCB) e octaclorotenereno (OCS). Além

disso, grandes porções dessas misturas consistem em produtos químicos que ainda não foram identificados ou testados (Solomon, 1993).

De particular relevância para o ambiente e para a saúde é a liberação de ftalatos a partir de PVC flexível. A indústria de plásticos argumentou que a maioria dos ftalatos tem baixas pressões de vapor; portanto, não se espera que volatilizem muito. Mas essa previsão não é confirmada pela experiência, visto que os dados empíricos deixam claro que os ftalatos provenientes de produtos vinílicos são liberados em quantidades consideráveis para a atmosfera (Hansen, 1999).

Os estabilizadores de metais (particularmente o chumbo, o cádmio e os organoestânicos) também podem ser liberados a partir de produtos de vinil. O chumbo é liberado para a atmosfera a partir de persianas de vinilo e em água a partir de tubos de PVC. Os efeitos toxicológicos destas substâncias incluem danos ao desenvolvimento, neurológicos e reprodutivos (Yadav et al., 2014).

### **1.4.3 Degradação do cloreto de polivinil**

Cerca de 30 a 50 por cento do vinil produzido anualmente acaba no lixo. Embora alguns materiais de construção tenham uma vida útil relativamente longa, grandes quantidades de vinil são descartadas quando a vida útil de um produto termina. Os produtos de construção são considerados como um setor de longo prazo de uso de PVC, mas os produtos de vinil em interiores comerciais são muitas vezes renovados bem antes de seus componentes serem fisicamente gastos e, portanto, têm vida relativamente curta (APR, 1998).

Através do processo mecânico, químico ou energético, o PVC proveniente do lixo doméstico, da coleta seletiva ou da indústria, pode ser reciclado, mas as taxas atuais de reciclagem das embalagens de PVC, na União Europeia, são inferiores a 3%. Essa reciclagem é feita por um processo parcial denominado “down-cycling”, que resulta em produtos com uma qualidade inferior, sem vantagens ambientais ou econômicas (European Commission, 2000).

Uma porção significativa de PVC descartado termina em aterros, e quase todo o resto é queimado, as proporções exatas variam de um país para outro. Em aterros sanitários, existem três preocupações sobre a eliminação de PVC (Socha, 1997). Primeiro, a persistência do PVC, que geralmente dura séculos em um aterro sanitário, apresenta um fardo significativo em termos da demanda por aterros sanitários. Em segundo lugar, a liberação de aditivos no

plástico pode contaminar as águas subterrâneas. Como os ftalatos e os metais não estão ligados quimicamente ao polímero, eles podem lixiviar os produtos descartados em lixiviados de aterro, eventualmente contaminando as águas subterrâneas. Em terceiro lugar, os incêndios podem ocorrer durante ou após o processo de eliminação, liberando substâncias perigosas para o ar, incluindo dioxinas e metais (EPA, 1998).

Incineradores de lixo e outras fontes de combustão são responsáveis pela maioria das emissões de dioxina identificados no ambiente, e o PVC é a fonte predominante de geração de dioxina nestas instalações. Nos incineradores de resíduos municipais, o PVC contribui com pelo menos 80% do cloro orgânico e 50 a 67% do cloro total na corrente de resíduos, embora represente apenas cerca de 0,5 por cento do peso da corrente de lixo (Socha, 1997).

A biodegradação oferece uma alternativa para a eliminação do PVC com a vantagem de um maior controle sobre o grau de degradação. Alguns micro-organismos têm sido associados à biodegradação do PVC como *P. aeruginosa*, *Aureobasidium pullulans*, *Rhodotorula aurantiaca* e *Kluyveromyces* sp. (Webb et al. 2000; Kawai 2010). *Curvularia* sp., *Trogia buccinalis* e *Phanerochaete chrysosporium* foram testados com bons resultados na degradação da mistura PVC/policaprolactona (Martins-Franchetti et al., 2010).

***CONCLUSÕES***

## 6 CONCLUSÕES

- Foram isoladas duas bactérias portadoras do gene *alkB*, uma de solo e outra de água, as quais foram identificadas como *Paenibacillus* sp. S5 e *Bacillus cereus* A1, respectivamente.
- Os isolados S5 e A1 apresentaram capacidade de degradar o PBDE em condições aeróbias, demonstrado pelo aparecimento de novos grupos funcionais indicativos de degradação, como grupos carbonila, diminuição do peso final, e formação de poros nos filmes de polietileno.
- As bactérias estudadas, S5 e A1, apresentaram pouco potencial para degradação dos plásticos PUR e PVC, sendo o PVC o que se apresentou menos suscetível à degradação.
- Os resultados mais promissores foram obtidos com o isolado S5, o qual pode ser utilizado na biodegradação de plásticos.
- O baixo perfil de resistência do *Paenibacillus* sp. S5 é um bom indicativo para que este isolado possa ser utilizado em processos de biorremediação.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALBERTSSON, A.C., ANDERSSON, S.O., KARLSSON, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.18, p.73–87, 1987.

ALBERTSSON, A.C., SARES, C., KARLSSON, S. Increased biodegradation of LDPE with nonionic surfactants. **Acta Polymerica**, v. 44, p. 243–246, 1993.

ANDRADY, A.L. MICROPLASTICS in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v.62, p.1596–1605, 2011.

ANDRADY, A.L., NEAL, M.A. Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v.364, p.1977–1984, 2009.

ANWAR, M.S., NEGI, H., ZAIDI, G.H., GUPTA, S., GOEL, R. Biodeterioration studies of thermoplastics in nature using indigenous bacterial consortium. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.56, p.475-484, 2013.

APPIAH, J.A. et al. Use of waste plastic materials for road construction in Ghana. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, 2017.

ARUTHELVI, J., SUDHAKAR, M., ARKATKAR, A., DOBLE, M., BHADURI, S. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, v.7, p.9-22, 2008.

ASHBOLT, N.J., AMEZQUITA, A., BACKHAUS, T. Human Health Risk Assessment (HHRA) for Environmental Development and Transfer of Antibiotic Resistance. **Environmental Health Perspective**, v.121, p.993–1001, 2013.

AUTA, H.S., EMENIKE, C.U., FAUZIAH, S.H. Screening of *Bacillus* strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation. **Environmental Pollution**, p.1-8, 2017.

BALASUBRAMANIAN, V., NATARAJAN, K., HEMAMBIKA, B., RAMESH, N., SUMATHI, C.S., KOTTAIMUTHU, R., KANNAN, V.R. High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. **Letters of Applied Microbiology**, v.51, p.205–211, 2010.

BAQUERO, F., MARTINEZ, J.L., CANTON R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. **Current Opinion Biotechnology**, v.19, p.260–5, 2008.

BARNES, D.K.A., GALGANI, F., THOMPSON, R.C., BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v.364, p.1985–1998, 2009.

BARNES, D. K. A., MILNER, P. Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. **Marine Biology**, v.146, p.815-825, 2005.

BLAKE, R.C., HOWARD, G.T. Adhesion and growth of a *Bacillus* sp on a polyesterurethane. **Int. Biodeter. Biodegrad.** 42:63–73; 1998.

BONANNO, G., ORLANDO-BONACA, M. Ten inconvenient questions about plastics in the sea. **Environmental Science and Policy**, v. 85, p.146-154, 2018.



BONDARCZUK, K., MARKOWICZ, A., PIOTROWSKA-SEGET, Z. The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. **Environmental International**, v.87, p.49–55, 2015.

BONHOMME, S., CUER, A., DELORT, A.M., LEMAIRE, J., SANCELME, M., SCOTT, G. Environmental biodegradation of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**. v.81, p.441–452, 2003.

BYUNTAE, L., ANTHONY, L.P., ALFRED, F., THEODORE, B.B. Biodegradation of degradable plastic polyethylene by Phanerocheate and Streptomyces species. **Applied Environmental Microbiology**, v.57, p.678–688, 1991.

BUYUKUNAL, E.B., TAS, S. Gram Negative Bacterial Diversity and Antimicrobial Resistance Profiles in Heavily Polluted Environmental Samples around The Sır Dam Lake (Turkey). **Microbiological Research Journal International**, v.5, p.1-10, 2017.

CENSKY, E. J., HODGE, K., DUDLEY, J.. Over-water dispersal of lizards due to hurricanes. **Nature**, p.395-556, 1998.

CHANDRA, R., YADAV, S., BHARAGAVA, R.N., RAI, V. Phenol degradation by Paenibacillus thiaminolyticus and Bacillus cereus in axenic and mixed conditions. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.12, p.2939-2947, 2011.

CHUNG, S.Y., YETTELLA, R.R., KIM, J.S., KWON, K., KIM, M.C., MIN, D.B. Effects of grilling and roasting on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in beef and pork. **Food Chemicals**, v.129, p.1420–1426, 2011.

Clinical and laboratory standards institute. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing. Clinical and Laboratory Standards Institute. Wayne PA. **CLSI M 100-S23**, 2017.

COE, J. M., ROGERS, D. B. Marine Debris: sources, impacts, and solutions. **Science**, Springer, New York, 1997.

CORTI, A., MUNIYASAMI, S., VITALI, M., IMAM, S.H., CHIELLINI, E. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. **Polymer Degradation Stability**, v.95, p.1106–1114, 2010.

DARBY, R.T., KAPLAN, A.M. Fungal susceptibility of polyurethanes. **Appl. Microbiology**, v.16, p. 900–905, 1968.

DEEPIKA, S., JAYA, M. R. Biodegradation of low density polyethylene by microorganisms from garbage soil. **Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences**, v.3, p.15-21, 2015.

DERRAIK, J.G.B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.842–852, 2002.

DIVYALAKSHMI, S., SUBHASHINI, A. Screening and Isolation of Polyethylene Degrading Bacteria from Various Soil Environments. **IOSR J Environ. Sci. Toxicology Food Technology**, v.10, p.01-07, 2016.

- EL-SHAFEI, H.A., EL-NASSER, N.H.A., KANSOH, A.L., ALI, A.M., 1998. Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces* species. **Polymer Degradation and Stability**, v.62, p.361 – 365, 1998.
- ESMAEILI, A., POURBABAEI, A.A., ALIKHANI, H.A., SHABANI, F., ESMAEILI, E., Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by mixed culture of *Lysinibacillus xylanilyticus* and *Aspergillus niger* in soil. **PLoS ONE**, v.9, p.717-720, 2013.
- European Bioplastics, Position Paper: "Oxo-Biodegradable" plastic, 2009.
- FINLEY, R.L., COLLIGNON, P., LARSSON, D.G.J., MCEWEN, S.A., LI X-Z., GAZE W.H. The scourge of antibiotic resistance: the important role of the environment. **Clinical Infection Disease**, 2013.
- MARTINS-FRANCHETTI, S.M., EGERTON, T.A. White, J.R. Morphological Changes in Poly(Caprolactone)/Poly(Vinyl Chloride) Blends Caused by Biodegradation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, p. 7983, 2010.
- FRIED JR. Polymer Science and Technology. Prentice-Hall, PTR, Englewood Cliffs, NJ; 1995.
- FOLARIN, O.M., SADIKU, E.R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. **Int. J. Phys. Sci.** v. 6, p. 4323, 2011.
- FUHS, G.W., Der mikrobielleabbau von kohlenwasserstoffen. **Archives of Microbiology**, v.39, p.374-422, 1961.
- FURLAN, J.P.R., STEHLING, E.G., Presence of  $\beta$ -Lactamases Encoding Genes in Soil Samples from Different Origins. **Water, Air and Soil Pollution**, v.228, p.125, 2017.
- GAJENDIRAN, A., KRISHNAMOORTHY, S., ABRAHAM, J., Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by *Aspergillus clavatus* strain JASK1 isolated from landfill soil. **Biotechnology**, v.6, p.52-58, 2016.
- GAUTAM, R., BASSI, A.S., YANFUL, E.K. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams. **Applied Biochemical Biotechnology**, v.141, p.85-108, 2007.
- GILAN, Y., HADAR, A., SIVAN. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.65, p.97–104, 2004.
- GNANAVEL, G., THIRUMARIMURUGAN, M., VALLI, M.J. Biodegradation of oxo polyethylene: an approach using soil compost degraders. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. 2, p.140-144, 2016.
- GNANAVEL, G. V. P., VALLI, M. J., THIRUMARIMURUGAN, M. A Review of Biodegradation of Plastics Waste. **International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences**, v.1, p.670-673, 2012.
- GU, J.D., FORD, T.E., MITTON, D.B. E MITCHELL, R. Microbial degradation and deterioration of polymeric materials. Em: **Revie, W. (Ed.), The Uhlig Corrosion Handbook, 2nd Edition. Wiley, New York.** p.439-460, 2000.

Hansen, J. Risk for testicular cancer after occupational exposure to plastics. **International Journal of Cancer**, v. 82, p. 911–912, 1999.

HEISS-BLANQUET, S., BENOIT, Y., MARÉCHAU, C., MONOT, F. Assessing the role of alkane hydroxylase genotypes in environmental samples by competitive PCR. **Journal of Applied Microbiology**, v.99, p.1392-1403, 2005.

HIRAI, H., TAKADA, H., OGATA, Y., YAMASHITA, R., MIZUKAWA, K., SAHA, M., KWAN, C., MOORE, C., GRAY, H., LAURSEN, D., ZETTLER, E.R., FARRINGTON, J.W., REDDY, C.M., PEACOCK, E.E., WARD, M.W. Organic micropollutants in marine plastic debris from the open ocean and remote and urban beaches. **Marine Pollution Bulletin**, v.62, p.1683–1692, 2011.

HUGHES, S.R., KAY, P., BROWN, L.E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. **Environmental Science Technology**, v.47, p.661–677, 2013.

IBIENE, A. A., STANLEY, H. O., IMMANUEL, O. M. Biodegradation of Polyethylene by *Bacillus* sp. Indigenous to the Niger Delta Mangrove Swamp. **Nigerian Journal of Biotechnology**, v.26, p.68-79, 2013.

ISHIGAKI, T., SUGANO, W., NAKANISHI, A., TATEDA, M., IKE, M., FUJITA, M. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. **Chemosphere**, v.54, p.225–233, 2004.

JIN, L., SUN, X., ZHANG, X., GUO, Y., SHI, H., Co-Metabolic Biodegradation of DBP by *Paenibacillus* sp. **S-3 and H-2. Current Microbiology**, v.6, p.708–716, 2014.

KALE, S. K., DESHMUKH, A. G., DUDHARE, M. S., PATIL, V. B. Microbial degradation of plastic: a review. **Journal of Biochemical Technology**, v.6, p.952-961, 2015.

KALLMEYER, J., POCKALNY, R., ADHIKARI, R.R. Global distribution of microbial abundance and biomass in subseafloor sediment. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)**, v.109, p.16213–6, 2012.

KATHIRESAN, K. Polythene and plastic degrading microbes from mangrove soil. **Revista de Biologia Tropical**, v.51, p.629–633, 2003.

KELEN, T. “Polymer Degradation”, Van Nostrand Reinhold Company, **New York**, 1983.

KIRBAŞ, Z., KESKIN, N., GÜNER, A. Biodegradation of polyvinylchloride (PVC) by white rot fungi. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.63, p.335-342, 1999.

HENSCHLER, D. Toxicity of chlorinated organic compounds: effects of the introduction of chlorine in organic molecules. **Angewandte Chemie International Edition (English)** v. 33, p. 1920–1935, 1994.

KOHNO, T., SUGIMOTO, Y., SEI, K., MORI, K., Design of PCR Primers and gene probes for general detection of alkane-degrading bacteria. **Microbial Environmental**, v.17, p.114-121, 2002.

KLOSS, J.R., PEDROZO, T.H., DAL MAGROFOLLMANN, H., PERALTA-ZAMORA, P., DIONÍSIO, J.A., AKCELRUD, L., ZAWADZKI, S.F., RAMOS, L.P., Application of the principal component analysis method in the biodegradation polyurethanes evaluation. **Materials Science and Engineering**, v.29, p.470-473, 2009.

KYAW, B.M., CHAMPAKALAKSHMI, R., SAKHARKAR, M.K., LIM, C.S., SAKHARKAR, K.R. Biodegradation of Low Density Polythene (LDPE) by Pseudomonas Species. **Indian Journal of Microbiology**, v.3, p.411–419, 2012.

LINOS, A., BEREKAA, M.M., REICHEL, R., KELLER, U., SCMITT, J., FLEMMING, H. **Applied Environmental Microbiology**, v.66, p.1639–45, 2000.

LUCAS, N., BIENAIME, C., BELLOY, C., QUENEUDE, M., SILVESTRE, F., NAVA-SAUCEDO, J. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v.73, p.429-442, 2008.

MADDEVER, W.J E CHAPMAN, G.M. **Plastics Engineering**, v.31, p.31, 1989.

MAHAJANA N & GUPTA P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes. **RSC Adv**; 5: 41839–41854; 2015.

MARTEN E. Correlation between the structure and the enzymatic hydrolysis of polyesters, Dissertation, Technical University Braunschweig, Germany, 2000.

MARTINEZ, J.L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. **Science**, v.321 p.365–7, 2008.

MATO, Y., ISOBE, T., TAKADA, H., KANEHIRO, H., OHTAKE, C., KAMINUMA, T. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. **Environmental Science Technology**, v.35, p.318–324, 2001.

MASÓ, M., GARCÉS, E., PAGÈS, F., CAMP, J. Drifting plastic debris as a potential vector for harmful algal bloom (HAB) species. **Scientia Marina**, v.67, p.107-111, 2003.

MOHAN, S. K. AND SURESH, B. Studies on biodegradation of plastics by *Aspergillus* sp. isolated from dye effluent enriched soil, **Indo American Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.2, p. 214-229, 2015.

MOORE, C.J. Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. **Environmental Research**, v.108, p.131–139, 2008.

MUKHERJEE, S., CHATTERJEE, S. A comparative study of commercially available plastic carry bag biodegradation by microorganisms isolated from hydrocarbon effluent enriched soil. **International Journal of Current Microbiology and Applied Science**, v. 3, p.318-325, 2014.

MUTHUKUMAR, A. AND VEERAPPAPILLAI, S. Biodegradation of plastics: a brief review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v.31, p.204-209, 2014.

- NAKKABI, A., SADIKI, M., IBNSSOUDA, S., FAHIM, M. Biological degradation of polyurethane by a newly isolated wood bacterium. **International Journal of Recent Advances in Multidisciplinary Research.**, v.2, p. 222-225, 2015.
- NANDA, S., SAHU, S.S. Biodegradability of polyethylene by *Brevibacillus*, *Pseudomonas*, and *Rhodococcus* spp. **New York Science Journal**, v.3, p.7-12, 2010.
- NATARAJAN, K.A., PRAKASAN, SABARI M.R., Biodegradation of sodium isopropyl xanthate by *Paenibacilluspolymyxa* and *Pseudomonasputida*.**Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review Journal**, v.4, p. 226-232, 2013.
- NJERU, J. The urban political ecology of plastic bag waste problem in Nairobi, Kenya. **Geoforum**, v.37, p.1046-1058, 2006.
- NOWAK, B., PAJAK, J., DROZD-BRATKOWICZ, M., RYMARZ, G. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.65, p.757-767, 2011.
- OPPE, E. E. G., SALVAGNINI, W.M., TAQUEDA, M.E.S. em Anais do 8º Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica, Cusco, código 1612, 2007.
- OPREA, S. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure.**Polymers Degradability and Stability**, v. 95, p. 2396-2404, 2010.
- PEIXOTO, J., SILVA, L.P., KRÜGER, R.H. Brazilian Cerrado soil reveals an untapped microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation. **Journal of Hazard Material**, v.324, p. 634–644, 2017.
- PINHEIRO, A.C.F.B., MONTEIRO, A.L.F. Ciências do ambiente – ecologia, poluição e impacto ambiental. **São Paulo: Editora Makron**, 1992.
- Plastics Europe, *Plastics – The Facts*, 2010.
- Plastic Europe: An analysis of European plastics production demand and waste data. Belgium: EPRO, 2015.
- POSPISIL J, NESPUREK S. Highlights in chemistry and physics of polymer stabilization. **Macromol.Symp.**, v. 115, p.143-163, 1997.
- PRAMILA, R., RAMESH, K., V. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by fungi isolated from marine water– a SEM analysis. **African Journal of Microbiology Research**, v.28, p. 5013-5018, 2011.
- PRESTINACI, F., PEZZOTTI, P., PANTOSTI, A. Antimicrobial resistance: a global multifaceted phenomenon. **Pathogens Global Health**, v.7, p.309- 318, 2015.
- PRIYANKA, N., ARCHANA, T. Biodegradation of polythene and plastic by the help of microorganisms: a way for brighter future. **Journal Environmental Analysis Toxicology**, v.1, p. 1-11, 2011.

PRUDEN, A., LARSSON, D.G.J, AMÉZQUITA, A., COLLIGNON, P., BRANDT, K.K., GRAHAM, D.W., LAZORCHAK, J.M. Management options for reducing the release of antibiotics and antibiotic resistance genes to the environment. **Environmental Health Perspective**, v.121, p.878–885, 2013.

PRUDEN, A. Balancing water sustainability and public health goals in the face of growing concerns about antibiotic resistance. **Environmental Science Technology**; v.48, p.5–14, 2014.

RAZIYAFATHIMA, M., PRASEETHA, P. K., RIMAL ISAAC, R. S. Microbial Degradation of Plastic Waste: A Review. **Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Science**, v.4, p.231-242, 2016.

RESTREPO-FLÓREZ, J-M., BASSI, A., THOMPSON, M. R. Microbial degradation and deterioration of polyethylene: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.88, p.83-89, 2014.

RIOS, L.M., MOORE, C., JONES, P.R. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. **Marine Pollution Bulletin.**, v.54, p.1230–1237, 2007.

ROWE, L., HOWARD, G.T. Growth of *Bacillus subtilis* on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-lipase enzyme. **Int. Biodeter. Biodegrad.** V. 50, p. 33-40; 2002.

RUTKOWSKA, M., HEIMOWSKA, A., KRASOWSKA, K., JANIK, H. **Biodegradability of Polyethylene Starch Blends in Sea Water Pollution Journal Environment Studies**, v.11, p.267-274, 2002.

SAND, W. Microbial life in geothermal waters. **Geothermics**, v.32, p.655-667, 2003.

SANGALE, M.K., SHAHNAWAZ, M. A Review on Biodegradation of Polythene: The Microbial Approach. **Journal of bioremediation and biodegradation**, v.3, p.164, 2012.

SARKAR, S, ADHIKARI, B. Biodegradation of lactic acid and polyethylene glycol based polyester urethanes. **Indian Journal of Chemical Technology**, v.14, p.221-228, 2007.

SCHECTER, A., COLACINO, J., HAFFNER, D., PATEL, K., OPEL, M., PÄPKE, O., BIRNBAUM, L. Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA. **Environmental Health Perspective**, v.118, p.796–802, 2010.

SECCHI, E.R., ZURZUR, S. Plastic debris ingested by a Blainville's beaked whale, *Mesoplodondensirostris*, Washed ashore in Brazil. **Aquatic Mammals**, v.25, p.21–24, 1999.

SEN, S.K. E RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p.462-473, 2015.

SHAH, A.A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED,S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advance**, v.26, p.246-265, 2008.

SHAH, Z.U. **Microbial degradation of polyester polyurethane**, 2012.

SHARMA, A., SHARMA, A. Degradation assessment of low density polythene (LDP) and polythene (PP) by an indigenous isolate of *Pseudomonas stutzeri*. **J.Scient. Ind. Res.**, v. 63, p.293-296, 2004.

SHARMA, J., GURUNG, T., UPADHYAY, A., NANDY, K., AGNIHOTRI, P., MITRA, A.K. Isolation and Characterization of Plastic Degrading Bacteria from Soil Collected from the Dumping Grounds of an Industrial Area. **International Journal Advance Innovation Research**, v.3, p. 2278-7844, 2015.

SINGH, G., SINGH, A.K., BHATT, K. Biodegradation of polythenes by bacteria isolated from soil. **International Journal Research Development Pharmaceutical Life Science**, v.2, p.2056-2062, 2016.

SINGH, S., SINGH, B.B., CHANDRA, R. Biodegradation of phenol in batch culture by pure and mixed strains of *Paenibacillus* sp. and *Bacillus cereus*. **Polish Journal of Microbiology**, v.4, p.319-325, 2009.

SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. **Current Opinion in Biotechnology**, v.22, p.422–426, 2011.

SOCHA, A., S. ABERNETHY, B. BIRMINGHAM, R. BLOXAM, S. FLEMING, D. MCLAUGHLIN, AND D. SPRY. **Plastimet Inc. Fire**, Hamilton, Ontario, July 9–12, 1997.

SOLOMON, K., BERGMAN, H., HUGGETT, R., MACKAY, D., MCKAGUE, B. A Review and Assessment of the Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp. Washington DC: **Alliance for Environmental Technology**, 1993.

SOWMYA, H.V., RAMALINGAPPA, KRISHNAPPA, M., THIPPESWAMY, B. Degradation of polyethylene by *Trichoderma reesei*—SEM, FTIR, and NMR analyses. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, p.6577–6586, 2014a.

SOWMYA, H.V., RAMALINGAPPA, KRISHNAPPA M, THIPPESWAMY. Biodegradation of Polyethylene by *Bacillus cereus*. **Advances In Polymer Science Technology: An International Journal**, v.4, p.28-32, 2014b.

SOWMYA, H.V., RAMALINGAPPA, B., NAYANASHREE, G., THIPPESWAMY, B., KRISHNAPPA, M. Polyethylene degradation by fungal consortium. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, p.823-830, 2015.

SPEAR, L.B., AINLEY, D.G., RIBIC, C.A. Incidence of plastic in seabirds from the tropical Pacific 1984-91: relation with distribution of species, sex, age, season, year and body weight. **Marine Environmental Research**, v. 40, p.123–141, 1995.

SURESH, B., MARUTHAMUTHU, S., PALANISAMY, N., RAGUNATHAN, R., NAVANEETHA, K. PANDIYARAJMURALIDHARAN, V.S. Investigation on biodegradability of polyethylene by *Bacillus cereus* strain Ma-Su isolated from compost soil. **International Research Journal of Microbiology (IRJM)**, v.2, p.292-302, 2011.

SURESH, S.S., MOHANTY, S., NAYAK, S.K. Composition analysis and characterization of waste polyvinyl chloride (PVC) recovered from data cables. **Waste Manag.** V. 60, p. 100-111, 2017.

SWAPNIL, K.K., DESHMUKH, A.G., DUDHARE, M.S., PATIL, V.B. Microbial degradation of plastic: a review. **Journal of Biochemical Technology**, v.1, p.952-961, 2015.

SWIFT, G. Non-medical biodegradable polymers: environmentally degradable polymers. In: A.J. Domb, J. Kost, D.M. Wiseman (Eds.), **Handbook of Biodegradable Polymers**, Harwood Academic, Amsterdam, p.473-511, 1997.

THOMPSON, R.C., SWAN, S.H., MOORE, C.J., VOM SAAL, F.S. Our plastic age. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v.364, p. 1973–1976, 2009.

THORNTON, J. 2000. Pandora's Poison: Chlorine, Health, and a New Environmental Strategy. Cambridge: MIT Press.

TRIVEDI, P., HASAN, A., AKHTAR, S., SIDDIQUI, M. H., SAYEED, U., KHAN, M. K. A. Role of microbes in degradation of synthetic plastics and manufacture of bioplastics. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.8, p.211-216, 2016.

TRUDEL, D., SCHERINGER, M., VON GOETZ, N., HUNGERBÜHLER, K. Total consumer exposure to polybrominated diphenyl ethers in North America and Europe. **Environmental Science Technology**, v.45, p.2391–2397, 2011.

URBANSKI J, CZERWINSKI W, JANICKA K, MAJEWSKA F, ZOWALL H. Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics. **Ellis Horwood Limited, Chichester**; 1977.

USHA, R., SANGEETHA T., PALANISWAMY M. Screening of Polyethylene Degrading Microorganisms from Garbage Soil. **Library of Agricultural Research Cent J International**, v.4, p.200-204, 2011.

VASILE, C. Degradation and decomposition. In: Handbook of polyolefins synthesis and properties (Eds. C. Vasile and R.B. Seymour). Marcel Dekker Inc, New York, p. 479-506, 1993.

VERMA, R., VINODA, K.S., PAPIREDDY, M. A., GOWDA N. S. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. **Procedia Environmental Sciences**, v.35, p.701-708, 2016.

VROMAN, I., TIGHZERT, L. **Biodegradable Polymers. Materials**, v.2, p.307-344, 2009.

WEBB, H. K., ARNOTT, J., CRAWFORD, R. J., IVANOVA, E. P. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). **Polymers**, v.5, p.1-18, 2013.

WELLINGTON, E.M., BOXALL, A.B., CROSS, P., FEIL, E.J., GAZE, W.H., HAWKEY, P.M. The role of the natural environment in the emergence of antibiotic resistance in gram-negative bacteria. **Lancet Infection Disease**, v.13, p.155–165, 2013.

WHEELER, W. M. Ants carried in a floating log from the Brazilian mainland to San Sebastian Island. **Psyche**, v.23, p.180-183, 1916.

WRIGHT, G.D. Antibiotic resistance in the environment: a link to the clinic. **Current Opinion Microbiology**, v.13, p.589–94, 2010.



YADAV, I., RATHNAM, V.S., YOGALAKSHMI, Y., CHAKRABORTY, S., BANERJEE, I., ANIS, A., PAL, K. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol- carboxymethyl tamarind gum based composite films. **Carbohydr Polym.** v. 165, p. 159-168, 2017.

YOUNG RJ, LOVELL PA. Introduction to polymers', 2nd edn. Chapman & Hall, London; 1994.

YOON, M.G., JEON, H.J., KIM, M.N. Biodegradation of Polyethylene by a Soil Bacterium and AlkB Cloned Recombinant Cell. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**, v.3, p.145-152, 2012.

XIE X, WANG R, LI J, LUO L, WEN D, ZHONG Y, ZHAO C. Fluorocarbon chain end-capped poly(carbonate urethane)s as biomaterials: Blood compatibility and chemical stability assessments **J. Biomed. Mater. Res, Part B.** v.1, p. 223–241, 2009.

ZHOU, Q., GAO, Y., XIE, G. Determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase micro extraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detector. **Talanta**, v.85, p.1598–1602, 2011.