

UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

GIULIANA BUZELLI SANTANA

EFEITO DO FOTOENVELHECIMENTO DO MICROPLÁSTICO POLIETILENO
NA ADSORÇÃO DO PESTICIDA CLORPIRIFÓS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2023

GIULIANA BUZELLI SANTANA

**EFEITO DO FOTOENVELHECIMENTO DO MICROPLÁSTICO POLIETILENO
NA ADSORÇÃO DO PESTICIDA CLORPIRIFÓS**

PHOTOAGING OF POLYETHYLENE MICROPLASTIC AND ITS EFFECT ON THE
CHLORPYRIFOS ADSORPTION

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos e Biotecnológicos de Tratamento e Valorização de Resíduos.

Orientadora: Profa. Dra. Carla Bastos Vidal

Coorientadora: Profa. Dra. Lucila Adriani de Almeida Coral

CURITIBA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



GIULIANA BUZELLI SANTANA

**EFEITO DA FOTOENVELHECIMENTO DO MICROPLÁSTICO POLIETILENO NA ADSORÇÃO DO
PESTICIDA CLORPIRIFÓS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 27 de Abril de 2023

Dr. Diego De Quadros Melo, Doutorado - Instituto Federal do Sertão Pernambucano - Ifsertao

Dra. Juliana Regina Kloss, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Lucila Adriani De Almeida Coral, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/04/2023.

Aos meus familiares, amigos e professores, que me apoiaram e incentivaram a persistir nos momentos mais difíceis, e que celebraram comigo cada conquista alcançada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado.

Em primeiro lugar, agradeço as minhas orientadoras, Profa. Dra. Carla Bastos Vidal e Profa. Dra. Lucila Adriani de Almeida Coral, pela orientação, encorajamento e apoio ao longo do processo de pesquisa. Seus valiosos conselhos e críticas construtivas foram fundamentais para a conclusão deste trabalho, além de todo o carinho e paciência que tiveram e continuam tendo comigo.

Também quero agradecer aos membros da banca examinadora, Profa. Juliana Kloss e Prof. Diego Quadros Melo, por dedicarem seu tempo e esforço para avaliar este trabalho e por suas valiosas sugestões. Aos Professores Marcus Liz e Liziê Prola, por terem participado da banca examinadora de qualificação e deram suas contribuições para que este trabalho se tornasse ainda melhor.

Agradeço também a todos os professores do programa de pós-graduação, pelos conhecimentos transmitidos durante as aulas e seminários, que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Ronaldo Nascimento por disponibilizar seu laboratório para os testes de adsorção e análise no HPLC.

Agradeço a Dra. Roberta Vasques e ao laboratório de corrosão do departamento de engenharia metalúrgica pelo apoio na etapa de envelhecimento das microesferas PE.

Agradeço também aos funcionários da universidade, que estiveram sempre dispostos a ajudar de alguma forma.

Agradeço aos colegas e amigos que me apoiaram durante todo o processo, especialmente aqueles que leram o meu trabalho e ofereceram comentários úteis. Sou grata pela colaboração da Jully, Kamy e Rufino, que contribuíram, não só, com o levantamento e tratamento de todos os meus dados, como também com todo o amor e parceria que só amigos sabem oferecer. Ao meu amigo Prof.º Dr. Roberto Assumpção, que não mediu esforços para que eu pudesse terminar o mestrado – Você é especial! Obrigada por tudo, e especialmente por todo o carinho.

Não poderia deixar de agradecer à minha família e amigos próximos, por todo apoio e amor incondicional.

Gostaria também de expressar minha gratidão a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para este trabalho. A realização deste projeto não teria sido possível sem a ajuda e o apoio de todos vocês.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq pelo financiamento para realização do presente projeto (Processo: 435336/2018-5).

"O plástico é uma bênção e uma maldição. É uma bênção porque é versátil e durável. É uma maldição porque é versátil e durável".

(David Attenborough, 2017, Blue Planet II: Ep. 7: Our Blue Planet)

RESUMO

SANTANA, Giuliana Buzelli. **Efeito do Fotoenvelhecimento do Microplástico Polietileno na Adsorção do Pesticida Clorpirifós**. 2023. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

A presença de microplásticos no ambiente aquático é uma preocupação crescente, visto que várias espécies aquáticas podem ingerir esses materiais, podendo vir a se acumular na cadeia trófica. Outra preocupação é avaliar a capacidade dos microplásticos causarem contaminação no ambiente aquático pelo transporte de componentes orgânicos. Nesse sentido, o presente estudo busca investigar o efeito do fotoenvelhecimento do microplástico (MP) polietileno (PE) sob radiação ultravioleta (UV), em diferentes tempos de exposição, nas propriedades físico-químicas do material e sua interação com o pesticida clorpirifós, avaliando o potencial desse polímero em concentrar e transportar contaminantes orgânicos no ambiente aquático. Amostras de PE foram fotoenvelhecidas em câmara contendo lâmpadas ultravioletas do tipo B (UV-B) em diferentes tempos de exposição (1, 4, 6 e 8h) e, as características morfológicas, químicas e estruturais dos materiais obtidos foram monitoradas pelas técnicas de microscopia de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), termogravimetria (TG), potencial de carga zero (pH_{pcz}) e difratometria de raios-X (DRX). Os materiais envelhecidos foram utilizados nos testes de adsorção e as capacidades em adsorver o pesticida clorpirifós foram obtidas. Os resultados de FTIR indicaram mudanças estruturais do polietileno após exposição a UV-B, pelo incremento de grupamentos contendo oxigênio, referente ao grupamento carbonila, o qual foi proporcional ao tempo de exposição. As análises de MEV mostraram um aumento de rugosidade e aparecimento de poros no polímero envelhecido. Os valores de índice carbonila foram maiores para os microplásticos submetidos a maior tempo de exposição a irradiação, bem como ocorreu redução do índice de cristalinidade. Os testes de adsorção revelaram que os MPs PE envelhecidos tiveram sua capacidade de adsorção ($mg\ g^{-1}$) aumentada nos tempos de 1h ($10,51 \pm 2,03$); 4h ($10,89 \pm 0,81$); 6h ($10,25 \pm 0,2$) e 8h ($11,4 \pm 0,05$) quando comparados com o PE *in natura* ($7,97 \pm 0,53$). A partir dos dados, conclui-se que, plásticos envelhecidos no ambiente têm sua capacidade de adsorção aumentada, que o efeito da fotodegradação afeta positivamente sua capacidade de retenção de agrotóxicos e outros poluentes orgânicos, por meios de interações hidrofóbicas e eletrostáticas, indicando que esses MPs podem ter seus efeitos tóxicos potencializado quando expostos a intempéries do meio.

Palavras-chave: Organofosforado; fotodegradação; polímeros semicristalinos; fenômenos de superfície; radiação UV-B.

ABSTRACT (VERIFICAR CONFORME RESUMO)

SANTANA, Giuliana Buzelli. **Photoaging of polyethylene microplastic and its effect on chlorpyrifos adsorption**. 2023. 77 f. Thesis (Master's in Environmental Science and Technology) – Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2023.

The presence of microplastics in the aquatic environment is a growing concern, since several aquatic species can ingest these materials, potentially accumulating in the trophic chain. Another concern is to assess the ability of microplastics to cause contamination in the aquatic environment by transporting organic components. In this sense, the present study seeks to investigate the effect of photoaging of microplastic (PM) polyethylene (PE) under ultraviolet (UV) radiation, at different exposure times, on the physical-chemical properties of the material and its interaction with the pesticide chlorpyrifos, evaluating the potential of this polymer to concentrate and transport organic contaminants in the aquatic environment. PE samples were photoaged in a chamber containing ultraviolet lamps type B (UV-B) at different exposure times (1, 4, 6 and 8h) and the morphological, chemical and structural characteristics of the materials obtained were monitored by microscopy techniques scanning (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), zero charge potential (pH_{pcz}) and X-ray diffraction (XRD). The aged materials were used in the adsorption tests and the capacities to adsorb the pesticide chlorpyrifos were obtained. The FTIR results indicated structural changes in polyethylene after exposure to UV-B, due to the increase in oxygen-containing groups, referring to the carbonyl group, which was proportional to the exposure time. SEM analyzes showed an increase in roughness and the appearance of pores in the aged polymer. The carbonyl index values were higher for microplastics submitted to longer exposure to irradiation, as well as a reduction in the crystallinity index. Adsorption tests revealed that aged PE PMs had their adsorption capacity (mg g^{-1}) increased at times of 1h (10.51 ± 2.03); 4h (10.89 ± 0.81); 6h (10.25 ± 0.2) and 8h (11.4 ± 0.05) when compared with PE in natura (7.97 ± 0.53). From the data, it is concluded that plastics aged in the environment have an increased adsorption capacity, that the effect of photodegradation positively affects their capacity to retain pesticides and other organic pollutants, by means of hydrophobic and electrostatic interactions, indicating that these MPs can have their toxic effects potentiated when exposed to environmental weather.

Keywords: Organophosphate; photodegradation; semicrystalline polymers; surface phenomena; Ultraviolet B radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos processos determinantes para o comportamento e destino dos agroquímicos no local aplicado.	21
Figura 2 - Exemplo de processo de dessulfuração metabólica de um composto organofosforado.	26
Figura 3 - Representação dos tamanhos das partículas de plásticos.....	31
Figura 4 - Fissuras resultante de aplicação constante de tensões.	35
Figura 5 - Estrutura do Polietileno (PE)	36
Figura 6 - Polimerização Ziegler-Natta poli(etileno).	37
Figura 7 - Fluxograma das etapas experimentais da pesquisa.....	43
Figura 8 - Microesferas de PE comercial utilizadas no presente trabalho.....	44
Figura 9 - Câmara de envelhecimento equipadas com lâmpadas fluorescente UV-B.....	45
Figura 10 - Mesa agitadora utilizada nos experimentos de adsorção inicial.	48
Figura 11 - Imagem do cromatógrafo líquido utilizado na detecção do pesticida.	49
Figura 12 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos PE natura estudado.	50
Figura 13 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos PEs envelhecidos com UV-B em diferentes tempos de exposição.....	51
Figura 14 - Índice carbonila dos materiais submetidos à fotodegradação.....	52
Figura 15 - Ilustração da reação de Norrish tipo II.....	53
Figura 16 - Fotografias Digitais dos MPs PE antes e após Envelhecimentos.	54
Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 1000x e 5000x dos MPs PE in natura e após os tempos de exposição à radiação UV-B (PE, PE-1h e PE-4h).	55
Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 1000x e 5000x dos MPs PE in natura e após os tempos de exposição à radiação UV-B (PE-6h e PE-8h).	56
Figura 19 - Difratomogramas de Raios X antes e após a fotoenvelhecimento dos microplásticos PE.....	59
Figura 20 - Índice de cristalinidade dos MPS antes e após envelhecimento.	60
Figura 21 - Resultados das análises termogravimétricas dos MPs antes e após envelhecimento.	61
Figura 22 - Resultados das análises de pHpcz dos MPs antes e após envelhecimento.	62

Figura 23 - Valores médios da capacidade de adsorção dos MPs antes e após envelhecimento.

..... 63

Figura 24 - (a) estrutura química e (b) potencial eletrostático da molécula de clorpirifós..... 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dosagem letal (DL ₅₀) conforme classificação toxicológica.....	25
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do pesticida organofosforado clorpirifós.....	28
Tabela 3 - Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) nas amostras de PE antes e após envelhecimento.....	58

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Nova classificação dos agrotóxicos.....	24
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ACh - Acetilcolina

AChE - Acetilcolinesterase

Ch - Colina

CMCM - Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais

DDT - Dicloro-difenil-tricloroetano

DRX - Difração de Raios-X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

EPA - *Environmental Protection Agency*

ESC - *Environment Stress Cracking*

FDS - Ficha de Dados de Segurança

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier*

GHS - *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais e Renováveis

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IC - Índice Carbonila

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MPs - Microplásticos

OECD - *Organisation for Economic Cooperation and Development*

ONGs - Organizações não governamentais

ONU - Organização das Nações Unidas

OPs - Organofosforados

PA - Poliamida

PAN - *Pesticide Action Network*

PCBs - Bifenilas policloradas

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PELBD - Polietileno linear de baixa densidade

pH_{pcz} - Potencial de carga zero

POE - Poluentes orgânicos emergentes

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

SISAGUA - Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano

TGA - Análise Termogravimétrica

EU – União Europeia

UFC - Universidade Federal do Ceará

UNECE - *United Nations Economic Commission for Europe*

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

UV - Radiação ultravioleta

UV-A - Radiação ultravioleta tipo A

UV-B - Radiação ultravioleta tipo B

UV-C - Radiação ultravioleta tipo C

VMP - Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1.1 Objetivo geral	19
2.1.2 Objetivos específicos.....	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 AGROTÓXICOS: DISPONIBILIDADE NO AMBIENTE E EFEITOS ADVERSOS ...	20
3.2 ORGANOFOSFORADOS (OP)	25
3.2.1 Clorpirifós	26
3.3 MICROPLÁSTICOS: DINÂMICA E OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE	29
3.3.1 Polietileno (PE).....	34
3.4 ADSORÇÃO	37
3.4.1 Microplásticos como adsorventes de compostos orgânicos.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAIS	43
4.2 MÉTODOS.....	44
4.2.1 TESTES DE FOTOENVELHECIMENTO	44
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).....	45
4.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cálculo do índice Carbonila (IC)	45
4.2.2.3 Difração de Raios-X (DRX) e cálculo do percentual de cristalinidade	46
4.2.2.4 Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	47
4.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	47
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	48
4.3.1 Testes de capacidade de adsorção em batelada	48
4.4 QUANTIFICAÇÃO DO AGROTÓXICO	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 FOTODEGRADAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MPS	50
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e Índice carbonila (IC).....	50

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	53
5.1.3 Difração de Raios-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade.....	58
5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	60
5.1.5 Potencial de carga zero (pH _{pcz})	62
5.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	63
5.2.1 Mecanismos de adsorção.....	64
CONCLUSÃO.....	66
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA COM VALORES MÉDIOS (N=3) DO CLORPIRIFÓS EM MEOH:ÁGUA (1:1)	76
ANEXO A – DADOS DE CRISTALINIDADE DO PADRÃO DE POLIETILENO OBTIDO ATRAVÉS DO X’PERT X’SORE	77

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a contaminação por materiais poliméricos, dentre eles os plásticos, e, em especial, por microplástico (MP), partículas, em geral, com tamanho menor que 5 mm, tornou-se uma das principais preocupações ambientais, devido à sua natureza persistente e aos riscos associados à saúde humana. A fonte de microplásticos (MPs) pode ser de polímeros originalmente sintetizados em escala micrométrica para aplicações específicas, chamados MPs primários ou de resíduos maiores degradados ambientalmente por diversos agentes ou rotas, como radiação solar, forças mecânicas e ação microbiana, MPs secundários (Rubin; Zucker, 2022).

Devido sua semelhança ao plâncton, em termos de tamanho, os MPs são facilmente assimilados pela biota marinha, incluindo zooplâncton, mexilhões e aves marinhas, o que pode resultar em danos físicos diretos e efeitos tóxicos (Queiroz, 2022). Além disso, alguns estudos relatam a capacidade desta classe de material adsorver contaminantes aquáticos, tais como fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas (herbicidas, acaricidas, inseticidas e outros) e hormônios (Jin *et al.*, 2018). Quando adsorvidos na superfície dos MPs e estes são ingeridos, os contaminantes tendem a se acumular em diferentes tecidos dos organismos, sofrendo biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (You *et al.*, 2020).

Os MPs podem divergir em suas propriedades químicas e morfológicas resultando em mecanismos de adsorção diferentes, pois, dependem do tipo de plástico, da forma como são fabricados e dos aditivos adicionados no momento de sua fabricação, (Guo *et al.*, 2012). O Polietileno (PE) é um polímero da classe dos plásticos, sendo um dos mais utilizados na sociedade e, por consequência frequentemente observado no ambiente aquático, como resultado de sua incorreta disposição final (Dmytriw, 2020; You *et al.*, 2020). Alguns estudos relatam que o PE tem afinidade com compostos hidrofóbicos, tais como algumas classes de pesticidas (carbamatos e organofosforados) (Pascall *et al.*, 2005).

A estrutura química do PE é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos, obedecendo em geral a conformação *zig-zag*, sendo constituída pela repetição do monômero - $(CH_2)_n$ - e finalizada com grupos CH_3 (Rabelo, 2021). O PE é classificado como um polímero semicristalino, ou seja, apresenta uma combinação de zonas amorfas, onde as cadeias macromoleculares são desordenadas e zonas cristalinas, onde as cadeias poliméricas são organizadas. Também conhecidos como termoplásticos de *commodities*, o polietileno é um dos principais polímeros utilizados pela indústria, nos mais variados campos de aplicação. Além do

baixo custo e bom balanço de propriedades, o PE tem vantagens competitivas como processabilidade, boas propriedades dielétricas e elevada resistência química. (Rabello, 2021).

Tal como a maioria dos elementos, sejam eles sintéticos ou naturais, produtos plásticos, como os de PE, podem sofrer deterioração se expostos por muito tempo às intempéries¹, tais como desgastes físicos, oxidação química, e radiação ultravioleta, que levam a alterações de suas propriedades morfológicas, químicas e estruturais (Horton *et al.*, 2017). Essas mudanças podem afetar a capacidade de adsorção e, conseqüentemente, o transporte de contaminantes aquáticos (Jahnke *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2020). Portanto, é fundamental investigar o efeito da degradação dos microplásticos na sua capacidade de adsorção e transporte de poluentes no ambiente

Com as variações do nível de luz solar e radiação térmica na Terra, a eficiência dos processos naturais de envelhecimento de MPs são baixas e, embora o polietileno seja um dos principais polímeros utilizados pela indústria, nos mais variados campos de aplicação e serem de baixo custo, além de terem vantagens competitivas como excelente processabilidade e elevada resistência química, um fator limitante, principalmente nas aplicações críticas das indústrias elétrica e química, é a sua baixa resistência ao calor (Rabello, 2021). Portanto, o processo de envelhecimento acelerado pode ser uma vantagem, visto que, pode observado em poucos dias ou meses por tecnologias de envelhecimento artificial em escala de laboratório, simulando décadas ou centenas de anos de envelhecimento natural de MPs (Ward *et al.*, 2019). Esse processo artificial, geralmente, inclui o fotoenvelhecimento, oxidação química e tratamento térmico. Em particular, o processo de fotoenvelhecimento merece atenção, devido a simulação do ambiente natural, tendo como principais fontes de luz as lâmpadas ultravioletas (UV) e de xenônio (Zha *et al.*, 2022).

Microplásticos dispersos no meio aquático quando em contato com outros contaminantes orgânicos, como por exemplos, os pesticidas, podem se combinar trazendo prejuízos ainda maiores para o meio ambiente e à saúde humana (Montagner *et al.*, 2021). Desse modo, outra classe de contaminante do meio ambiente que merece atenção são os agrotóxicos como o clorpirifós. Sua baixa solubilidade em água e o alto coeficiente de partição octanol/água indicam alta afinidade pela matéria orgânica, sendo então chamados de compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs). Devido a essas características, podem ser adsorvidos por MPs, aumentando o potencial poluidor dos MPs, já que estes também são hidrofóbicos, tendo

¹ Qualquer extremo das condições climáticas (vento forte, temporal, seca, calor tórrido, nevasca etc.)

afinidade quando se encontram dispersos ou solubilizados no meio (Liu; Fokkink; Koelmans, 2016).

O conhecimento sobre os mecanismos de envelhecimento dos polímeros de maneira geral, em ambientes naturais é necessário para entender seu destino e sua toxicidade nos ecossistemas. Nesse sentido, o estudo dos processos de envelhecimento vem ganhando destaque no contexto das ciências ambientais.

A poluição por plásticos e microplásticos afeta o meio ambiente globalmente tornando-se uma preocupação crescente, pois, além de abundantes, podem ser encontrados no meio em tamanhos reduzidos (escala micro e nanoplástico) podendo ser ingeridos por várias espécies aquáticas e se acumulando na cadeia trófica, causando danos físicos diretos e efeitos tóxicos aos organismos em geral.

Com base no exposto, estudos que investigam o efeito da fotodegradação (envelhecimento) do microplástico PE sob radiação UV-B, em diferentes tempos de exposição, e seus efeitos nas propriedades morfológicas e químicas do material são essenciais, uma vez que permite avaliar a sua capacidade em adsorver micropoluentes, como por exemplo o clorpirifós.

Compreender os impactos da degradação do plástico no meio ambiente é fundamental para subsidiar a elaboração de estratégias eficazes de gerenciamento e mitigação dos danos causados pelos microplásticos.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo geral

Avaliar os efeitos da fotodegradação do polietileno (PE) sob radiação UV em diferentes tempos de exposição, investigando possíveis mudanças em suas propriedades físico-químicas e morfológicas, bem como em sua interação com o pesticida clorpirifós.

2.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da fotodegradação do microplástico polietileno sob efeito de radiação UV-B em suas propriedades físico-químicas;
- Avaliar o efeito da fotodegradação do microplástico polietileno sob efeito de radiação UV-B em suas propriedades morfológicas;
- Correlacionar o efeito da fotodegradação dos MPs PE com a capacidade de adsorção desses materiais, utilizando o agrotóxico clorpirifós como adsorvato.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 AGROTÓXICOS: DISPONIBILIDADE NO AMBIENTE E EFEITOS ADVERSOS

A agricultura Brasileira, sob perspectiva mundial, tem se consolidado por meio da ampliação do cultivo de alimentos voltados a transformarem-se em *commodities* ou combustíveis alternativos renováveis que demandam intensa utilização de agroquímicos (Bombardi, 2017). Segundo a agência de notícias do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a safra brasileira de cereais, leguminosas e oleaginosas foi estimada em 263,4 milhões de toneladas em julho de 2022, e entre os estados que lideram em produção nacional de grãos, estão o Mato Grosso, Paraná, Goiás, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais, que somados representam 79% do total nacional (IBGE, 2022).

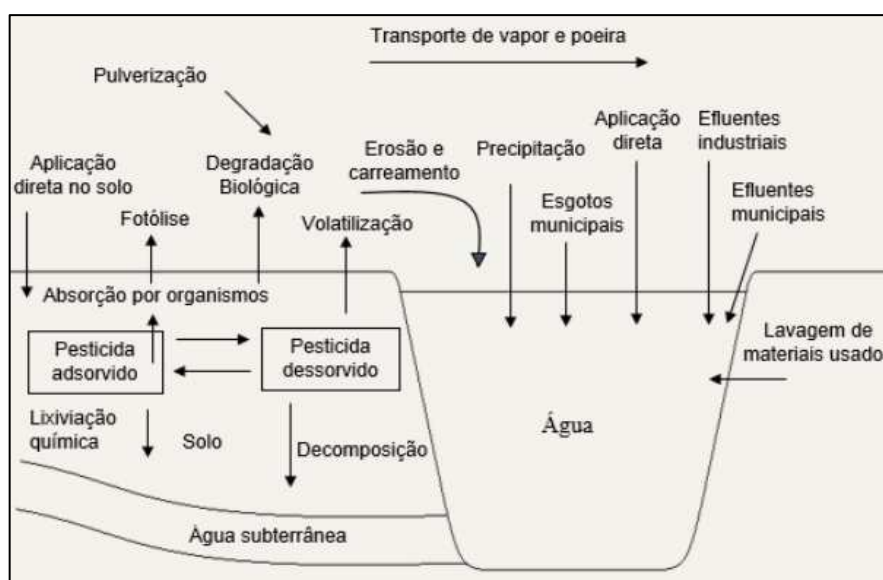
O sucesso das lavouras depende de fatores que nem sempre estão ao alcance de seus produtores, fazendo com que recorram a pesticidas. O clima seco diminui o uso de fungicidas, porém exige um aumento considerável do uso de inseticidas, uma vez que insetos, pragas e ervas daninhas têm potencial para reduzir em até 40% a produção de grãos e fibras no país. Embora tais insumos sejam considerados uma despesa para os agricultores, ainda que acarrete uma alta incidência de problemas fitossanitários e quebra abrupta da produtividade, são itens indispensáveis em suas listas de compras (Sindiveg, 2022).

Entretanto, o avanço de conhecimento e tecnologias de produção agrícola, impulsionado pelo crescimento populacional e aumento da demanda por alimentos, fez com que as lavouras se expandissem para áreas antes consideradas impróprias para produção, desencadeando processos de contaminação em todos os níveis da organização trófica (Karam *et al.*, 2015). Um reflexo dessa questão foram as mudanças sucessivas nas portarias que regulam os parâmetros de potabilidade da água no Brasil, onde houve uma ampliação do número de substâncias químicas listadas.

No primeiro requisito legal, a Portaria nº Bsb 56/1977 (Brasil, 1977), definia valores máximos permitidos (VMP) 12 tipos de agrotóxicos, dez produtos químicos inorgânicos (metais pesados), nenhum produto orgânico (solvente) e nenhum produto químico secundário de desinfecção familiar (Carneiro *et al.*, 2015). Já no sexto e mais recente requisito legal para essa temática, a Portaria GM/MS nº 888/2021 (Brasil, 2021), define valores máximos permitidos para 40 agrotóxicos ($\mu\text{g L}^{-1}$), 14 produtos químicos inorgânicos (mg L^{-1}), 16 produtos químicos orgânicos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e 10 subprodutos de desinfecção (mg L^{-1}).

O destino dos produtos químicos como fertilizantes e agrotóxicos após sua aplicação, geralmente, é o solo e podem seguir por diferentes caminhos, inclusive além da área cultivada, conforme ilustrado na Figura 1 (Ferracini, 2021).

Figura 1 - Representação esquemática dos processos determinantes para o comportamento e destino dos agroquímicos no local aplicado.



Fonte: Dores e De-Lamonica (1999)

É importante entender como ocorrem os processos de transporte de agrotóxicos, sobretudo as diferentes classes de substâncias, como interagem com o ambiente, além do tipo de aplicação, pois a tendência é que esses compostos percolem em direção às águas subterrâneas atingindo importantes reservas de água, como os aquíferos. Carreamentos superficiais, favorecem a contaminação de águas superficiais, como os mananciais, rios, lagos, córregos, entre outros e, finalmente, mares e oceanos. Uma vez na água, e dependendo de suas características físico-químicas, o resíduo do agrotóxico pode se ligar ao material particulado em suspensão, se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido pelos organismos, sendo então detoxicado e excretado, ou acumulado nos tecidos (Rodrigues, 2009). Já no caso de substâncias adsorvidas às partículas do solo erodido ou em solução, sua permanência no local contaminado depende de outros processos, sejam eles físicos, físico-químicos ou biológicos, ainda que sejam aplicados de acordo com as boas práticas agrícolas (Spadotto; Gomes, 2021).

A “deriva de pulverização”, conhecida como *Spray drift*, é produto da pulverização agrícola e, também, causa de grande preocupação ambiental. Definida pela Norma ISO 22866:2005 (ISO, 2005) como sendo “a quantidade de produto fitofarmacêutico que é transportado para fora da área a tratar pela ação de correntes de ar durante o processo de

aplicação”, tem como consequência a dispersão de parte da calda de pulverização para fora da área de interesse, podendo exterminar insetos polinizadores como as abelhas, contaminar propriedades e culturas da vizinhança, áreas de proteção ambiental e urbanas que, mais tarde, podem resultar em resíduos não autorizados ou, até mesmo, danos na própria cultura pelo acúmulo em excesso do ingrediente ativo (Balsari et. al., 2014).

De acordo com o Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil, elaborado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais e Renováveis (IBAMA), no ano de 2020 foram comercializadas 685.745,68 toneladas de ingredientes ativos, representando um aumento de 10,51% nas vendas internas de agrotóxicos classificados como “Químicos e Bioquímicos” em relação ao ano anterior. Tais informações são extraídas de documentos autodeclaratórios elaborados e entregues semestralmente ao IBAMA por empresas importadoras, exportadoras, produtoras e formuladoras de agrotóxicos, conforme determinado no art. 41 do Decreto nº 4.074/2002 (Brasil, 2002) e em seu Anexo VII, onde as empresas devem inserir dados de cada produto agrotóxico registrado, produto técnico (PT) ou produto formulado (PF).

Dentre os agrotóxicos mais comercializados no país, estão o: Glifosato; 2,4-D (Ácido Diclorofenoxiacético); Mancozebe; Atrazina; Acefato; Clorotalonil; Malationa; Enxofre; Imidacloprido e Clorpirifós (IBAMA, 2020). Em 2019, as ONGs (Organizações não governamentais) Repórter Brasil, Agência Pública e *Public Eye* realizaram e divulgaram, em parceria, o estudo “Por trás do Alimento”, onde denunciam o que chamaram de “coquetel tóxico”, uma mistura de 27 diferentes agrotóxicos encontrados nas águas de abastecimento do país, e entre as cidades com maiores contaminações estão: São Paulo, Rio de Janeiro, Fortaleza, Manaus, Curitiba, Porto Alegre, Campo Grande, Cuiabá, Florianópolis e Palmas. O estudo foi realizado a partir de dados fornecidos pelo Ministério da Saúde através do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) (Aranha; Rocha, 2019; Brasil, 2019a).

Embora muitos desses agrotóxicos sejam encontrados nas águas em concentrações dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira, para efeitos de comparação, ainda estão muito acima do permitido pela União Europeia (UE) e outros países. Na UE, é permitido apenas 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ da soma de todos os químicos, da classe de pesticidas, encontrados nas águas de abastecimento. Já no Brasil, os limites são contabilizados individualmente, que se somados podem chegar a uma concentração de 1353 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ademais, dentre os agrotóxicos que foram encontrados nas águas de abastecimento do país, pelo menos 20 deles estão listados como

pesticidas extremamente perigosos na “PAN *International List of Highly Hazardous Pesticides 2021*” (Fiocruz, 2019; Pesticide Action Network, 2021).

Dentre eles, podemos citar o glifosato e o mancozebe, que estão associados a doenças crônicas; o aldicarbe (Temik 150), de uso exclusivamente agrícola, que teve sua licença reavaliada pela Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) devido a utilização indiscriminada como raticida, agente abortivo e tentativas de homicídio e suicídio, trazendo à tona um grave problema de saúde pública, além de ter sido classificado e avaliado como extremamente tóxico e considerado um dos agrotóxicos mais perigosos já registrados no país (Anvisa, 2019); e, por fim, o clorpirifós, considerado altamente tóxico para abelhas, avaliado como altamente perigoso pela *Pesticide Action Network* (PAN) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (Anvisa, 2019; Brasil, 2019; Funverd, 2019; Acayaba *et al.*, 2021; Brovini *et al.*, 2021; Grigori, 2021; Brasil, 2022; Rodrigues, 2022).

A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) anunciou, em 2021, que descontinuou o uso do pesticida organofosforado clorpirifós em todos os alimentos produzidos e comercializados nos Estados Unidos, devido aos problemas de saúde pública identificados. Estudos revelam que o clorpirifós, e outros pesticidas desta classe, tem causado problemas de distúrbios neurotoxicológicos, além de ter sido associado a potenciais efeitos neurológicos em crianças, causando redução do QI e anomalias cerebrais em crianças expostas ainda na gestação (Sass, 2022; USEPA, 2021; Rauh *et al.*, 2012).

Pesticidas, devem ser usados com a finalidade de atingirem um organismo alvo, pois possuem características tóxicas e elevado risco de intoxicação. Por este motivo, são divididos em grupos de acordo com sua atuação: inseticidas (insetos), herbicidas (ervas), rodenticidas (roedores), fungicidas (fungos) e outros. Entretanto, é necessário considerar que, na prática, a grande maioria não possui seletividade, o que transforma esses compostos em poderosos agentes de contaminação (Silva, 2000; Santos, 2014).

A fim de distinguir os níveis de toxicidade, considerando a capacidade de causar danos à saúde, um dos parâmetros toxicológicos adotado é a dose letal (DL₅₀), utilizada na toxicologia para identificar concentrações capazes de matar 50% de uma população de cobaias (ratos e coelhos) submetidos a doses em concentrações crescentes, via oral (mg.Kg⁻¹), dérmica e inalatória, de uma determinada substância (p. ex., um agrotóxico) por um período de tempo (Fait, 1994; Carneiro *et al.* 2015; CETESB, 2022).

Com o intuito de melhor gerenciar os agrotóxicos, minimizar os riscos e comunicar melhor os perigos relacionados ao manuseio e exposição desses produtos, em 2003, a Organização das Nações Unidas (ONU) publicou a primeira edição do manual conhecido como

Purple Book, que estabeleceu o Sistema de Classificação Globalmente Unificado (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* - GHS), que atualmente encontra-se na sua 9ªed (UNECE, 2021). O GHS é fruto de um do acordo estabelecido entre vários países durante a Conferência ECO-92/RIO-92 conhecido como “Agenda 21”, que, além de classificar as substâncias e alertar sobre a possibilidade de toxicidade aguda, também inclui rotulagem preventiva com suas respectivas categorias, faixas coloridas, pictogramas e a elaboração da Ficha de Dados de Segurança (FDS), conforme informações do Quadro 1 e Tabela 1 (Brasil, 1992; Unece, 2017; Menten; Santos, 2020).

Quadro 1 - Nova classificação dos agrotóxicos.

CATEGORIA	TOXICIDADE	COR DA FAIXA DE RÓTULO E BULA	“PANTONE MATCHING SYSTEM” (PMS)
1	EXTREMAMENTE TÓXICO	Faixa Vermelha	Vermelho PMS <i>Red 199 C</i>
2	ALTAMENTE TÓXICO		
3	MODERADAMENTE TÓXICO	Faixa Amarela	Amarelo PMS <i>Yellow C</i>
4	POUCO TÓXICO	Faixa Azul	Azul PMS <i>Blue 293 C</i>
5			
Não Classificado (N/C)	NÃO CLASSIFICADO	Faixa Verde	Verde PMS <i>Green 347 C</i>

Fonte: ANVISA (2019)

Tabela 1 - Dosagem letal (DL₅₀) conforme classificação toxicológica.

CATEGORIA		1	2	3	4	5	N/C
Exposição Oral (mg kg ⁻¹ p.c)		≤ 5	> 5 - 50	> 50 - 300	> 300 - 2000	> 2000 - 5000	> 5000
Exposição Cutânea (mg kg ⁻¹ p.c)		≤ 50	> 50 - 200	> 200 - 1000	> 1000 - 2000	> 2000 - 5000	> 5000
Exposição Inalatória	Gases (ppm V ⁻¹)	≤ 100	> 100 - 500	> 500 - 2500	> 2500 - 20000	> 20000	
	Vapores (mg L ⁻¹)	≤ 0,5	> 0,5 - 2,0	> 2,0 - ≤ 10	> 10 ≤ 20	> 20	
	Sólidos e Líquidos (mg L ⁻¹)	≤ 0,05	> 0,05 - 0,5	> 0,5 - 1,0	> 1,0 - 5,0	> 0,5	

Legenda: p.c – peso corporal; ppm – partes por milhão (mg L⁻¹)

Fonte: UNECE (2017)

3.2 ORGANOFOSFORADOS (OP)

Embora tenham sido descobertos por alquimistas na Idade Média, foi na segunda metade do século XIX que o desenvolvimento dos organofosforados foi dominado pela comunidade de pesquisadores britânicos e alemães (Toy, 1976; Stoddart, 1979; Rosati et al, 1995; Sobreira, 2003). No entanto, somente nas décadas de 1970 e 1980 os OPs ganharam notoriedade, quando a maioria dos países baniram o uso dos defensivos organoclorados, cuja estrutura química é constante e de difícil degradação, e após especialistas descobrirem seus efeitos nocivos à saúde e sua persistência nos solos, água e alimentos. No Brasil, os organoclorados somente passaram a ser proibidos em 1991 (Santos, 2007; Carneiro, 2015).

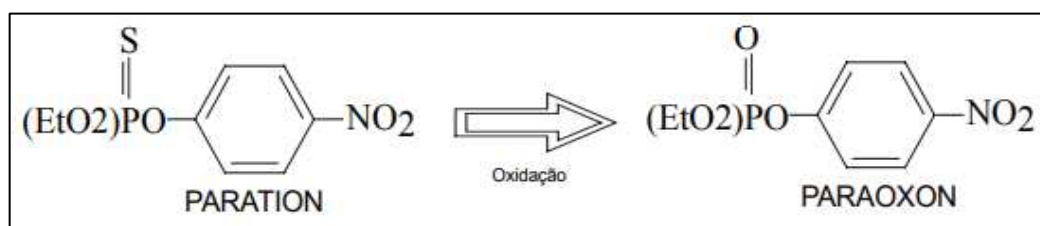
Pesticidas organofosforados possuem elevada lipossolubilidade, sendo absorvidos pelo organismo humano por via respiratória, dérmica, membranas mucosas e trato intestinal. Após absorvidos, acumulam-se rapidamente nos tecidos adiposos, sistema nervoso central, paredes do estômago e do intestino (Almeida, 2010; Soares, 2016).

Compostos dessa classe, devido a sua estrutura química derivada do ácido fosfórico tendem a sofrer hidrólise e quebrar-se facilmente. Embora sejam menos persistentes comparado a outros químicos, os subprodutos tóxicos gerados são metabolizados pelo organismo sofrendo alterações químicas (biotransformação). Conforme estudado por Cocker *et al.* (2002), a

toxicidade está relacionada às características estruturais e suas diferentes atividades, tais como o tipo de heteroátomo ou grupo funcional ligado ao átomo fósforo e seus estados de oxidação. Compostos organofosforados, frequentemente, são utilizados na forma “thio” (P=S) que, a partir da dessulfuração metabólica oxidativa, passam para a forma “oxon” (P=O), muito mais reativa devido a transferência de elétrons do fósforo para o oxigênio (Figura 2).

Os metabólitos gerados a partir desse processo passam a competir com a enzima acetilcolina (ACh), inibindo completamente a acetilcolinesterase (AChE), responsável por recolher o neurotransmissor ACh e convertê-la em colina (Ch), que é reabsorvida por neurônios para novamente ser reconvertida em ACh, e assim os impulsos nervosos são transmitidos (Soares, 2016). Com a inativação das enzimas colinesterase (mediador químico nas transmissões nervosas) os nervos colinérgicos ficam dependentes de novas enzimas e seus efeitos tóxicos são decorrentes do acúmulo da acetilcolina nas terminações nervosas (Monteiro, 2010; Abrasco, 2012; Huber, 2012; Soares, 2016).

Figura 2 - Exemplo de processo de dessulfuração metabólica de um composto organofosforado.



Fonte: Faggioni (2003)

3.2.1 Clorpirifós

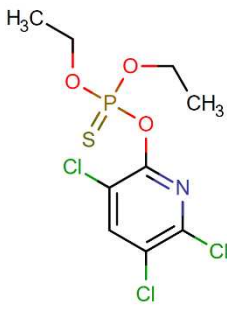
O Clorpirifós é um inseticida, acaricida e fungicida da classe dos OPs, produzido pela primeira vez em 1965 pela *Dow Chemical Company*, cujo mecanismo de ação é inibir as transmissões nervosas de insetos até que seu sistema nervoso entre em colapso, sendo um dos princípios ativos mais comercializados no Brasil para aplicação em culturas de milho, soja e algodão (Oliveira *et al.*, 2020).

Sua estrutura química é muito similar à do “gás nervoso”, desenvolvido por cientistas alemães pouco antes da Segunda Guerra Mundial, e, embora tenha sido usado como arma química, inicialmente, o objetivo era desenvolver novos inseticidas para impedir que pragas e insetos esgotassem suprimentos, e assim, reduzir a dependência da Alemanha por alimentos importados de outros países (Everts, 2016).

Nos anos 60, o clorpirifós era utilizado como ingrediente ativo (i.a) de inseticidas de jardins, sendo um dos fungicidas domésticos mais utilizados nos Estados Unidos, tendo sido retirado do mercado para uso doméstico após a EPA (*Environmental Protection Agency*) identificar a necessidade de restringir o uso do clorpirifós para atender aos novos padrões de segurança e diminuir os riscos à saúde e ao meio ambiente decorrentes da sua exposição. Entretanto, devido ao seu amplo espectro e custo-benefício, ainda é muito utilizado em países em desenvolvimento, tanto para aplicações residenciais quanto não residenciais no controle contra grande variedade de pragas que inclui insetos, ervas daninhas, roedores, fungos e outros patógenos (Testai *et al.*, 2010; EPA, 2019; Huang *et al.*, 2020). Atualmente, é o inseticida da classe dos OPs mais utilizado no mundo (Echeverri-Jaramillo *et al.*, 2021).

No Brasil, a Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (Brasil, 2021) estabeleceu um valor máximo permitido de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon em águas de abastecimento. De acordo com a nova classificação toxicológica de agrotóxicos, o clorpirifós é classificado como classe 2, ou seja, altamente tóxico (Tabela 2) (ANVISA, 2019).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do pesticida organofosforado clorpirifós.

Nome Comum	Clorpirifós (<i>Chlorpyrifos</i>)
Nº CAS	2921-88-2
Nomenclatura Iupac	O, O-dietil O-3, 5, 6-tricloro-2-piridil fosforotiotato
Fórmula Molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Massa Molar	350 g mol ⁻¹
Grupo Químico	Organofosforados
Classe de Uso	Inseticida, formicida e acaricida
Aparência	Leve odor mercaptana, sólido cristalino, cor bronzeada
Ponto de Fusão	41 - 42 °C (97-99%)
Ponto de Ebulição	Decompõe-se antes da ebulição. A decomposição térmica 170-180 °C
Densidade Relativa	1,51 g mL ⁻¹
Solubilidade em Água	1,4 mg L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em Solventes (25 °C)	Acetona: Solúvel Hexano: 774 g L ⁻¹ Metanol: 430 g L ⁻¹
Coefficiente de Partição Log P _{ow}	4,7 a 5,3 (20 °C, pH neutro)
Estabilidade Hidrolítica	pH < 7: 72 dias (25 °C) pH = 9: 16 dias (25 °C)
Fotoestabilidade em Água (DI ₅₀)	39,9 dias (água natural do rio sob radiação solar) 29,6 dias (pH 7, radiação solar)
Fórmula Estrutural	

Fonte: IBAMA (2019); Bouraie e Abdelghany (2020)

O clorpirifós é solúvel em vários solventes orgânicos como xileno, cloreto de metileno e acetona, mas praticamente insolúvel em água, e sua estabilidade diminui à medida que o pH do meio aumenta, sendo praticamente estável em solução aquosa neutra e ácida (Smegal, 2000).

A contaminação por agrotóxicos, geralmente, ocorre por via direta através de aplicações no controle de pragas e ervas daninhas; lançamentos de efluentes industriais e domésticos sem tratamento prévio. Por via indireta, pode ocorrer através da lixiviação de agrotóxicos através do solo, erosões e precipitações. Outra forma, também, se dá através da disposição inadequada das embalagens de agrotóxicos vazias contendo resíduos, possibilitando, então, a contaminação de solos e águas (Oliveira, 2011).

Quanto aos efluentes industriais de agrotóxicos, estes podem ser gerados através da limpeza de equipamentos de formulação, lavagem de derramamentos e de tambores de armazenamento, dispositivos de controle de poluição do ar, área de escoamento e esgotos de laboratórios (Wang *et al.*, 2006).

3.3 MICROPLÁSTICOS: DINÂMICA E OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de várias unidades estruturais menores (os monômeros), moléculas de baixa massa molecular que a partir das reações de polimerização geram os polímeros. A repetição das cadeias, interações intra e intermolecular e uma estrutura química complexa, caracterizam esses compostos (Mano; Mendes, 2004; Piatti; Ferreira, 2005).

Essas moléculas podem ser classificadas quanto a sua natureza: naturais (biopolímeros) ou sintéticos. Os naturais são extraídos da natureza sem alterações em sua estrutura, podendo ser de origem vegetal, animal e mineral (Bravo *et al.*, 2018). Além destes, também existem aqueles que se originam do metabolismo de fungos e bactérias, tendo como vantagem a rápida degradação natural (Mano; Mendes, 2013). Os sintéticos são fabricados em laboratório, provenientes da fase da nafta do petróleo e que são usados como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos, dentre eles os plásticos, como o polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), entre outros (Andrady; Neal, 2009).

Os polímeros classificados como plásticos são amplamente utilizados devido as suas características, tais como: resistência a mudanças de temperatura, produtos químicos e atividades bióticas, baixo custo, alta durabilidade e flexibilidade (Andrady; Neal, 2009). Contudo, o primeiro relatório da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD - *Organization for Economic Cooperation and Development*), intitulado Perspectiva Global de Plásticos: Fatores Econômicos, Impactos Ambientais e Opções de

Política (*Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*), revelou que a produção de plásticos aumentou de 2 milhões de toneladas (Mt) em 1950 para 460 Mt em 2019 (230 vezes), e que os resíduos ultrapassaram o dobro da produção do ano de 2000, de 156 Mt saltou para 353 Mt em 2019 (OCDE, 2022).

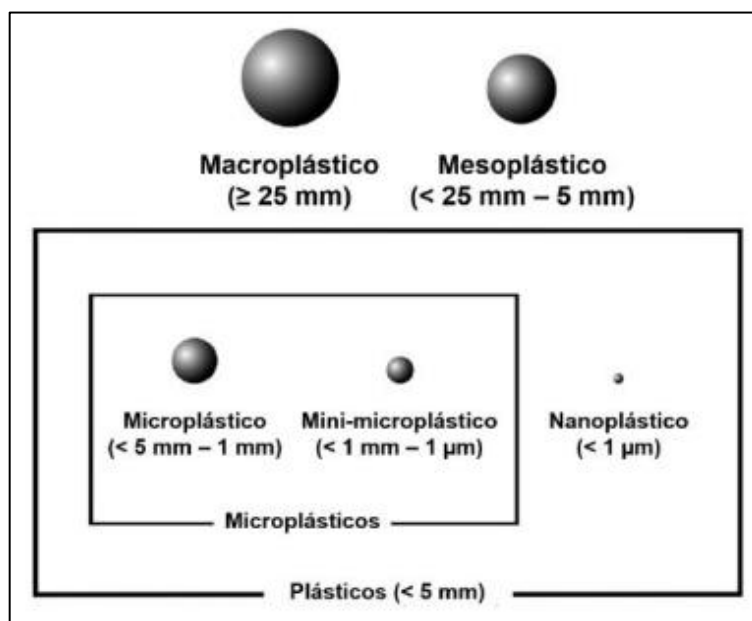
Law *et al.* (2017), em sua pesquisa, calculou a quantidade de plásticos encontrados no meio ambiente, sendo o PE (36%), PP (21%), PVC (policloreto de vinila) (12%), PET e PS (< 10%). O PE e o PP, por possuírem menor densidade que a água do mar, são aqueles que estão em maior quantidade na sua superfície (Piatti; Ferreira, 2005) e podem ser confundidos com microalgas por outros organismos e servirem de alimento para mexilhões (Fernández *et al.*, 2022), zooplânctons e copépodes (Cole *et al.*, 2013; Jiayi Xu *et al.*, 2022), subindo na cadeia trófica através da bioacumulação ao longo das cadeias alimentares, uma vez que esses organismos servem de alimentos para outros. Esse fator não se limita somente a organismos marinhos, tendo impactos também na saúde humana e em ecossistemas de água doce (Duis; Coors, 2016; Font *et al.*, 2016; Dris *et al.*, 2017; Gerolin *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021).

A degradação dos plásticos, através da fotodegradação por raios ultravioletas (UVs), fragmentação mecânica e/ou por ação biótica de organismos que não conseguem degradá-los integralmente, dão origem a partículas de tamanhos variados. Aqueles dispostos na superfície dos corpos d'água, estão mais susceptíveis a degradação por raios ultravioleta, já aqueles suspensos ou presentes no fundo do oceano, podem ter sua degradação mais lenta devido a menor temperatura e incidência de raios UV (Frias *et al.*, 2011; Rios *et al.*, 2018).

O processo de degradação abiótica causa aos microplásticos falhas nas suas estruturas, podendo aumentar a superfície de contato para contaminantes orgânicos e colônias microbianas (Costa *et al.*, 2016). Além disso, essas partículas podem ser intencionalmente produzidas com micro e nano-tamanhos e acabarem descartadas diretamente no meio ambiente (Silva *et al.*, 2018).

Existem diversos estudos e classificações para o tamanho desses fragmentos no meio ambiente, os quais são definidos como partículas menores que 5 mm (microplásticos) e, eventualmente, nanoplásticos, que variam de 1 a 100 nm (Silva *et al.*, 2018). Contudo, ainda não há um consenso entre os pesquisadores sobre os tamanhos. Um padrão de utilização para caracterização dos detritos de plásticos, por melhor convenção, é utilizado como é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação dos tamanhos das partículas de plásticos.



Fonte: Adaptado de Crawford; Quinn (2017)

A contaminação dos plásticos, em diferentes tamanhos, se apresenta no meio ambiente por diferentes fontes. No meio aquático, a principal suspeita é de que sejam provenientes de despejos inadequados de efluentes domésticos e industriais (Cole et al., 2011).

Mason et al. (2016) concluíram em seus estudos que as estações de tratamento de esgoto não removem os MPs de forma eficiente, logo esses poluentes permanecem no efluente tratado da ETE, contaminando assim os corpos hídricos receptores.

A poluição no ambiente terrestre se dá também pelo despejo inadequado ou falta de coleta de resíduos sólidos urbanos, o que é bastante comum, podendo chegar no ambiente aquático através da lixiviação. Outra forma de entrada do MPs no ambiente aquático se dá através da navegação, pesca, embarcações, passeio, entre outros (Franz, 2011; Unep, 2005).

Microplásticos podem ter origem primária ou secundária. Os de origem primária são fabricados originalmente em granulometria menor e são, geralmente, de uso doméstico e industrial, utilizados na forma de microesferas em cosméticos e itens de higiene pessoal, principalmente esfoliantes de pele, cremes dentais e maquiagens, *glitter*, dentre outros. Os pellets, que consistem no material virgem para a fabricação de artefatos, também podem vir a se encaixar nessa classificação. Estes MPs primários apresentam grande risco, já que são mais abundantes no meio ambiente devido a sua grande utilidade comercial e sua facilidade em se dispersar no meio ambiente através do lançamento de esgoto em corpos hídricos. Já os MPs secundários são resultado de degradações de materiais de tamanhos maiores, daqueles já existentes e que foram descartados de forma incorreta no ambiente, como é o caso das sacolas

plásticas, fibras de tecidos, fiações, utensílios de cozinha, brinquedos, tubulações etc. Tal distinção é importante para que seja possível classificá-los de acordo com suas características (Fendall; Sewell, 2009; Gesamp, 2015).

Dependendo de seu tamanho, forma e propriedades, o MP pode flutuar, se depositar no fundo de um corpo hídrico ou permanecer na coluna d'água. A capacidade de um material polimérico flutuar ou decantar vai depender dos fenômenos de sorção e biosorção em sua superfície, pois quanto maior a quantidade de organismos e compostos orgânicos e inorgânicos adsorvidos, maior a sua densidade, e, portanto, maior a probabilidade de decantação. MPs também podem aumentar sua densidade como resultado de fatores ambientais, por exemplo, o polietileno, que possui uma densidade ($0,92 - 0,97 \text{ g cm}^{-3}$) menor que a da água do mar, podendo sofrer um aumento nesta propriedade como resultado da intempérie (Crowford; Quinn, 2017).

A formação do biofilme no plástico aumenta de acordo com o tempo de residência no meio ambiente, porém, com o aumento da incrustação, a hidrofobicidade da superfície do MP diminui, aumentando assim a sua afinidade por água (Lobelle; Cunliffe, 2011). Em contrapartida, os organismos filtradores quando entram em contato com plásticos com a incrustação avançada, têm a capacidade de desincrustação (Wright et al., 2013).

Além desses fatores, ainda é possível que microplásticos flutuem na superfície, mesmo que sua densidade seja maior do que a água, embora em menores quantidades, e não necessariamente fiquem nos sedimentos. Existem duas razões para que isso possa ocorrer: (1) a ocorrência de fortes movimentos para cima e para baixo na água em decorrência de diferenças de temperaturas ao longo da coluna d'água; (2) MPs mais densos do que a água, podem conter bolsões ou bolhas de ar em seu interior, aumentando sua flutuação (Crowford; Quinn, 2017). A consequência desses micropoluentes flutuantes em águas do mar foi relatada na pesquisa de Cole *et al.* (2013), onde os autores usaram técnicas de bioimagem para documentar a ingestão e aderência de microplásticos em uma faixa de zooplâncton comum no nordeste do Atlântico. O estudo identificou treze táxons de zooplânctons que tinham a capacidade de ingerir esferas de poliestireno de 1,7 a 30,6 μm que. Após a ingestão e defecação por esses organismos, os pellets fecais carregados com microplásticos foram ingeridos por copépodes, resultando em uma transição do polietileno na cadeia trófica.

A presença destes MPs em sedimentos resulta no aumento de sua permeabilidade e capacidade de agregar compostos em sua superfície, podendo haver a diminuição da absorção de calor do sedimento e, conseqüentemente, apresentar temperatura máxima abaixo do normal em relação aos sedimentos sem contaminação. Este fenômeno pode afetar a biota marinha e a

sobrevivência de microrganismos presentes nos sedimentos, pois quanto mais tempo o MP no meio, maiores as chances de degradação e sedimentação, ficando disponíveis para organismos bentônicos (Cole et al., 2011; Frias; Martins; Sobral, 2011).

Em um estudo sobre a sedimentação de microplásticos no Rio *Saint Lawrence*, nos Estados Unidos, Castañeda e colaboradores (2014) perceberam que a distinção das formas e tamanhos dos MPs nas águas, provém de diversas fontes, sendo que a grande maioria possuía menos de 2 mm, e devido as características, estes eram muito parecidos com as microesferas utilizadas em produtos cosméticos e de higiene pessoal. Além disso, foi constatado que esses materiais poderiam ter origem de rios afluentes (Castañeda et al., 2014). Outro estudo realizado nas águas superficiais do *Laurentian Great Lakes*, localizado na América do Norte, relatou terem encontradas grandes quantidades de *microbeads* (MPs presentes em determinados produtos industrializados, como esfoliantes, sabonetes e pastas de dentes), indicando que os produtos de higiene pessoal são a principal fonte de contaminação de MPs nessa região estudada (Eriksen et al., 2013).

Águas continentais representam a principal entrada de microplásticos no oceano devido ao uso e ocupação do solo. Contudo, o monitoramento desse poluente em corpos d'água ainda é muito deficiente e, embora tenham um grande impacto no meio ambiente, são escassas as referências de contaminação dos rios mundiais. Redes de drenagem compostas por correntes d'água como os rios têm a capacidade de reservar, transportar e depositar esses poluentes, sendo aqueles localizados nos centros urbanos, os que mais recebem carga poluidora, enquanto aqueles mais afastados das zonas urbanas são menos afetados (Schmidt et al., 2017; Luo et al., 2019).

O primeiro estudo sobre microplástico em ecossistemas de água doce foi publicado há cerca de uma década (Faure et al., 2012) e, apesar de escassos estudos de monitoramento de MPs em águas continentais, pesquisas direcionadas à ecossistemas marinhos ainda continuam sendo mais evidenciados (Horton et al., 2017), com taxas de publicação maiores do que trabalhos envolvendo sistemas de água doce (Blettler et al., 2018).

Yang et al. (2015), estudando a presença de MPs em sal de cozinha, coletaram 15 marcas de sal de diferentes fontes (água do mar, lagos e sais de rocha) na China, e detectaram os MPs em todas as amostras estudadas, sendo os MPs PE e PET os mais encontrados, com granulometria menor que 200 μm . De acordo com os autores, o sal proveniente do mar apresentava maior concentração do contaminante em comparação aos sais oriundos de outras fontes, fato que pode estar relacionado com a intensa poluição oceânica.

Na atmosfera terrestre, a absorção ocorre devido a presença de moléculas ou átomos com fortes bandas ou linhas em uma determinada faixa de comprimentos de onda. Por exemplo, o O₂ (oxigênio molecular) e o O₃ (ozônio) apresentam fortes bandas de absorção na região ultravioleta do espectro eletromagnético, e outras espécies como H₂O (vapor de água) e CO₂ (dióxido de carbono) absorvem fortemente na região do infravermelho. Já, a radiação UV-B é absorvida intensamente pelo ozônio estratosférico (O₃). Os feixes dessa radiação UV-B também sofrem processos de atenuação e espalhamento resultantes de partículas em suspensão, vapor d'água, dentre outros. Essa pequena parcela que chega à superfície terrestre, contudo, tem o poder de provocar efeitos adversos nos sistemas aquáticos, terrestres e à saúde humana (Echer *et al.*, 2001).

Segundo Kirchhoff (1995), o ozônio na troposfera é considerado um poluente em virtude do seu poder oxidante. Entretanto, na camada estratosférica, em torno de 15 a 30 km de altitude, ele absorve a radiação ultravioleta (UV), compreendida na faixa de 280 a 320 nm. O processo de absorção da radiação solar pela atmosfera se dá através da dissociação, fotoionização, vibração e transição rotacional de moléculas na alta atmosfera. A absorção dessa energia é capaz de alterar, não só a temperatura, como também as composições químicas e inúmeras outras propriedades de partículas.

3.3.1 Polietileno (PE)

O Polietileno é um polímero semicristalino e suas propriedades são diretamente influenciadas pela fase amorfa (onde as cadeias macromoleculares são desordenadas) e cristalina, (onde as cadeias poliméricas são organizadas) (Torres, 2007). Devido a sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina, são inertes à maioria dos produtos químicos comuns. Além disso, os PEs, em sua maioria, quando em temperaturas abaixo de 60 °C, são parcialmente solúveis na maioria dos solventes orgânicos (Coutinho *et al.*, 2003).

Entretanto, dependendo de sua estrutura, ao interagir com solventes, o PE pode sofrer inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou mudança na coloração. Sua interação com agentes tensoativos reduz sua resistência mecânica por efeito de tensofissuramento superficial (Neves, 1999).

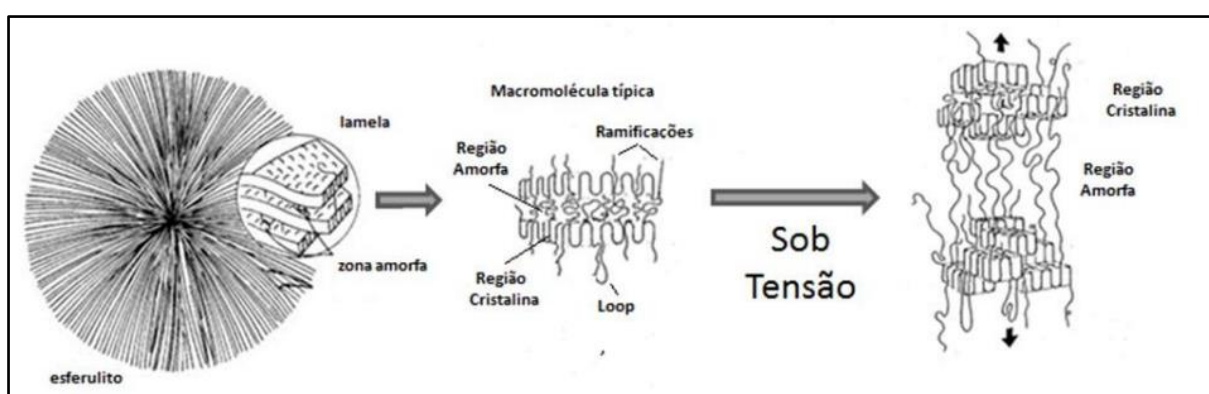
O PE pode sofrer deterioração se exposto às intempéries como temperatura, umidade e, principalmente, à radiação UV proveniente da luz solar e ao oxigênio do ar, que produzem endurecimento e diminuição das suas propriedades, tornando-os quebradiços. Logo,

geralmente, pode apresentar na sua composição, quando utilizado para fabricação de artefatos, aditivos estabilizantes de UV (Torres, 2007).

A foto-oxidação de um material polimérico ocorre quando fótons de luz ultravioleta (UV), particularmente na região UV-B (280-320 nm) do espectro eletromagnético, iniciam o processo de decomposição do plástico por meio da formação de radicais livres na cadeia polimérica. Embora a radiação ultravioleta tenda a ter um efeito mínimo na propagação das reações em cadeia dos radicais, a degradação pode continuar mesmo após a interrupção da exposição aos raios ultravioleta (decomposição termo-oxidativa induzida), resultando em prejuízos para as propriedades químicas e mecânicas do plástico, tais como mudanças na coloração original, turvação, rachaduras e fragilização (Crowfor; Quinn, 2017).

O efeito de tensofissuramento, *Stress Cracking* ou fissura por esforço, também é bastante relatado, sendo definido como degradação de um material ocasionada pela ação simultânea proveniente de tensões mecânicas que estão em contato com algum fluido específico. No caso do tensofissuramento ambiental, o *Environment Stress Cracking* (ESC), essa degradação é proveniente de condições e intempéries ambientais (esforços e/ou fluidos) (Jansen, 2004). Tal tensão, quando aplicada continuamente em pontos específicos resultará em fadiga, provocando um desentrelaçamento na estrutura do MP, evoluindo para micro rachaduras (Figura 4), por onde agentes químicos e/ou biológicos poderão ser adsorvidos diminuindo as forças de interação entres as cadeias poliméricas, aumentando as fissuras (Frangipani, 2018).

Figura 4 - Fissuras resultante de aplicação constante de tensões.

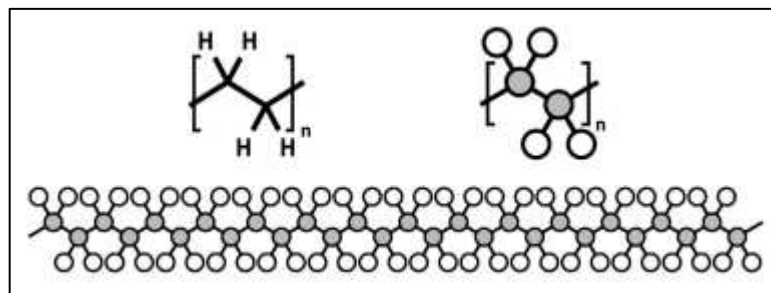


Fonte: Müller (2007)

Os PEs são comercialmente atrativos graças à disponibilidade de matérias-primas e porque oferecem excelente oportunidade de variar sua cadeia em combinação com uma larga faixa de técnicas de processamento (Simanke, 2001). Sua estrutura é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos, conformação zig-zag, sendo constituída pela repetição do

monômero $-(CH_2)_n-$ (Figura 5). (Simanke; 2001; Britannica, 2020). Além do baixo custo e bom balanço de propriedades, o PE tem vantagens competitivas em relação as propriedades dielétricas e elevada resistência química. No entanto, um fator limitante, é a sua baixa resistência ao calor (Rabello, 2021).

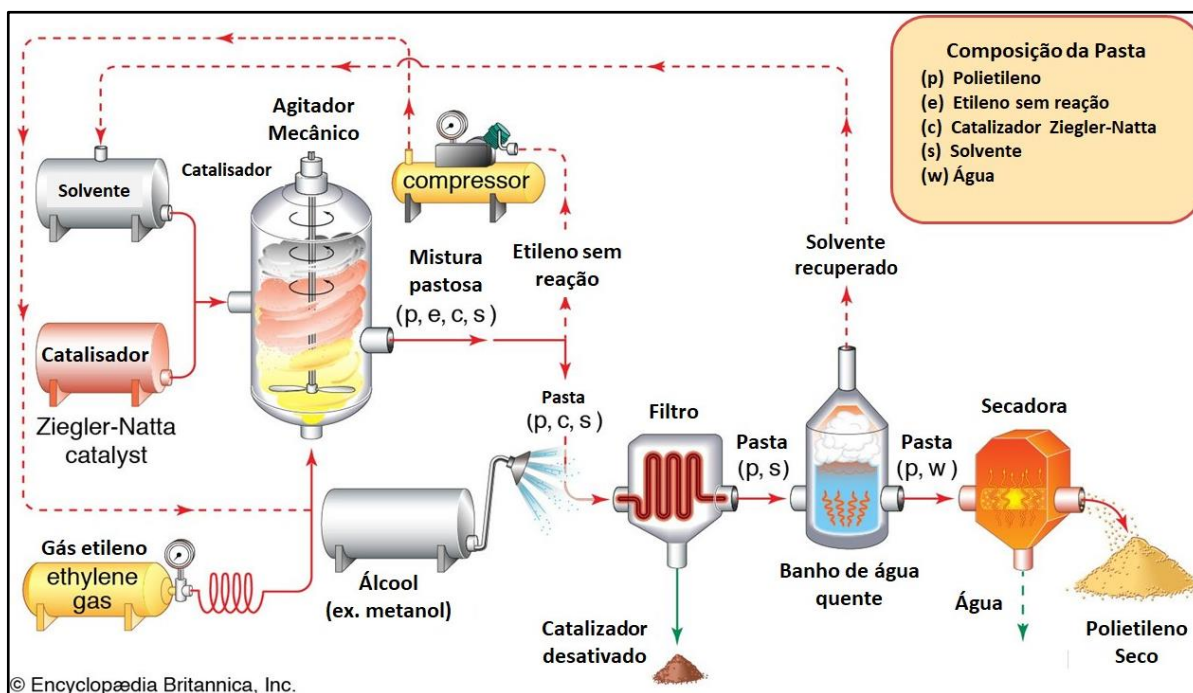
Figura 5 - Estrutura do mero do polietileno e ilustração da cadeia polimérica



Fonte: Adaptado de Crawford e Quinn (2017)

Em termos de transparência, o PEBD (polietileno de baixa densidade) é o mais transparente, seguido do PELBD (polietileno linear de baixa densidade) e o PEAD (polietileno de alta densidade), sendo o menos transparente (Chung, 2010). Quanto mais cristalino for o material, maior é o seu empacotamento molecular, resultando em maior rigidez, resistência tênsil e ao calor, enquanto as regiões amorfas conferem maciez, tenacidade e transparência (Rabello, 2021).

Figura 6 - Polimerização Ziegler-Natta polietileno. (não achei citada no texto)



Fonte: Adaptado de Britannica, 2020.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorvato, e a superfície sólida no qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de *Van der Waals*, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção (adsorção química), a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção.

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo como: área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente, o pH do meio e condições operacionais.

As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende de características como: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (Vidal, 2015).

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Seu aumento pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato. A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção. Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção (Doğan *et al.*, 2006).

Quanto ao pH, ele afeta o grau de distribuição das partículas do meio, fazendo com que os íons positivos e/ou negativos sejam adsorvidos. Assim, a carga superficial de cada molécula dependerá do pH da solução, além de poder influenciar as interações entre adsorvente e adsorvato (Toledo *et al.*, 2005).

3.4.1 Microplásticos como adsorventes de compostos orgânicos

Alguns dos plásticos comercializados e encontrados no meio ambiente são, geralmente, hidrofóbicos, que assim como os agrotóxicos organofosforados, podem ser adsorvidos por MPs devido à cinética de migração de um meio de maior concentração para um meio de menor concentração (Syberg *et al.*, 2015). A hidrofobicidade e a lipofilia dos compostos orgânicos, juntamente com a alta área de superfície dos MPs, podem ser as principais causas para que ocorra a adsorção (Liu *et al.*, 2016).

A adsorção desses compostos também pode ocorrer e ser alterada devido à distância de suas cadeias poliméricas, quanto maior essa distância, maior será a capacidade de adsorção na

superfície dos MPs. O PE apresenta essa característica e, também, possui maiores coeficientes para a captação e difusão desses contaminantes no meio comparado ao PP, por exemplo (Pascall *et al.*, 2005).

Os compostos orgânicos, como sedimentos, matéria orgânica em decomposição e substâncias húmicas, por exemplo, podem se aderir a superfícies apolares no meio ambiente em que se encontram (suspensa no meio aquoso e/ou nos MPs flutuantes ou depositados em sedimentos) (Rist *et al.*, 2017). Porém, alguns estudos mostram que esses contaminantes orgânicos podem ser encontrados adsorvidos nos polímeros em concentrações maiores em comparação ao meio ambiente em que, normalmente, se encontram, o que se dá devido as propriedades físico-químicas desses materiais, que tendem a atrair tais contaminantes por diversos mecanismos de adsorção, tanto químicos (formação de ligações química) quanto físicos (atrações eletrostáticas e/ou hidrofóbicas) (Rodrigues *et al.*, 2018), bem como sua maior área superficial e capacidade de adsorção. Além disso, também podem se enriquecer com metais pesados ou poluentes orgânicos (Agathokleous *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022).

Alguns polímeros possuem regiões cristalinas e amorfas (interação química mais fraca) em sua estrutura, Syberg *et al.*, 2015), sendo que essa característica é um dos fatores que podem influenciar na capacidade de adsorção dos poluentes, pois os contaminantes orgânicos, tais como os agrotóxicos, têm maior capacidade de se aderirem às regiões amorfas, mostrando que quanto menor a cristalinidade estrutural, maior a afinidade. Os polímeros com menor cristalinidade são o PE, PP e o PA (Poliamida) (Syberg *et al.*, 2015).

No estudo sobre sorção de compostos orgânicos não polares em fase aquosa, Hüffer e Hofmann (2016) relatam que, entre o PE (polímero emborrachado) e outros polímeros vítreos, como PV, PS e PA, a sorção em meio líquido foi predominante nos compostos vítreos. A ordem de sorção dos compostos foi vista da seguinte forma $PA < PE < PVC < PS$, mostrando uma maior interação entre adsorvente e adsorvato no meio. Contudo, os autores também relatam que outros fatores, além do tamanho da partícula e da sua área superficial, são necessários para explicar as interações que ocorrem entre os compostos, pois, embora o PS e PE apresentassem o mesmo tamanho, a sorção dos compostos do meio pelo PS foi maior (Hüffer; Hofmann, 2016).

A capacidade de adsorção dos MPs pode ser afetada por diferentes fatores devido aos diversos poluentes existentes e complexidade do meio, como pH, salinidade, temperatura e presença de matéria orgânica (Liu *et al.*, 2019).

Há três fenômenos distintos envolvendo a interação de microplásticos e poluentes orgânicos persistentes: absorção, adsorção e dessorção (Crowford; Quinn, 2017). A variação de pH e temperatura podem ocasionar mudanças na interação do polímero com os contaminantes

orgânicos do meio. No aumento da temperatura, pode ocorrer o fenômeno de dessorção, e dependendo da continuidade dessas mudanças de propriedade física, esse fenômeno pode ocorrer com maior ou menor frequência. A dessorção dos contaminantes presentes nos plásticos pode ocorrer de forma mais lenta do que em sedimentos, porém a maior taxa de dessorção se dá pelos plásticos (Bakir *et al.*, 2014).

Em um ensaio de laboratório, Liu *et al.* (2019) perceberam que as alterações de pH e salinidade do meio podem interferir na capacidade de adsorção, podendo aumentá-la ou diminuí-la, mostrando que o meio ambiente interfere diretamente nessa interação, pois o experimento foi uma simulação do meio.

Levando em consideração a variação do meio ambiente e as características dos MPs, Rochman *et al.* (2013) viram que o PEAD, PEBD e o PP, adsorveram maiores concentrações de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e PCBs (bifenilas policloradas – compostos aromáticos clorados artificialmente) com o passar do tempo, do que o PET e o PVC, mostrando mais uma vez que os polímeros emborrachados possuem a maior capacidade de atrair e carregar poluentes orgânicos emergentes (POEs) em sua superfície do que os vítreos. Sugere-se, assim, que a maior capacidade de sorção em PE se dê devido a sua grande área superficial e ao seu maior volume, podendo assim transportar maiores quantidade de contaminantes para áreas remotas. Porém pôde-se perceber que o PEAD, PEBD e o PP demoravam mais a entrar em equilíbrio no meio ambiente.

A interação pode ocorrer de diferentes maneiras e reações. Por exemplo, uma sorção pode ocorrer diferentemente entre um corpo hídrico de água doce e um de água salgada (Rist *et al.*, 2017). Por conta dos fatores ambientais, a estrutura química dos polímeros pode ser modificada, podendo ser oxidada e criar grupos funcionais, e em pellets mais velhos, novas interações com outros compostos orgânicos podem surgir. A relação de tamanho também é vista, pois quanto menor o tamanho dos polímeros, maior a sua capacidade de adsorção por conta de sua área superficial e sítios ativos (Rodrigues *et al.*, 2018).

Frias *et al.* (2010) em seu estudo sobre adsorção, encontraram HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), DDTs (dicloro-difenil-tricloroetano) e PCBs (Bifenilas Policloradas) adsorvidos em MPs. Os resultados mostraram que a maior concentração foi vista em pellets pretos. Os MPs pretos foram encontrados em sua grande maioria na forma de PS e PP, já os mais antigos eram PP e PE. A relação dos polímeros mais antigos com o grau de adsorção já era esperada, pois segundo Liu *et al.* (2019), a capacidade de adsorção destes é aumentada, e devido a esse processo de envelhecimento há o aumento da capacidade de aderência à superfície de COHs.

O HPA foi encontrado em grandes concentrações em pellets pretos e antigos (Frias *et al.*, 2010). Porém, uma correlação entre peso molecular do contaminante e a afinidade por determinadas cores foi vista por Fisner *et al.* (2017), em que cores de tons mais claros apresentaram uma menor taxa de adsorção associada a HPA de baixos pesos moleculares, e nos plásticos de tons mais escuros havia uma maior adsorção de HPAs com maiores pesos moleculares. Essa confirmação foi feita por meio de 36 amostras que se mostraram positivas para a análise. Essa diferenciação por cores pode ter impacto toxicológico na biota marinha.

O PCB, por sua vez, teve sua maior concentração em pellets pretos e a menor em pellets brancos, e o DDT em plásticos mais antigos. O DDT tem uma maior interação com PVC e PE, tendo estes, maior capacidade de dispersão, sendo este fator preocupante, pois estes plásticos estão em abundância no meio ambiente (Antunes *et al.*, 2013; Frias; Sobral; Ferreira, 2010). O DDT foi banido em vários países desde os anos 70 para o uso na agricultura, mas até hoje pode ser encontrado em variedades de MPs, pois ainda é usado na área da saúde como inseticida no controle de vetores de doenças. No Brasil, o DDT perdeu autorização em 1985 para uso agrícola, mas foi totalmente proibido somente em 2009 (Funasa, 2002; Bakir *et al.*, 2014).

Perez e colaboradores (2009), em sua pesquisa acerca do envelhecimento acelerado dos plásticos, onde simulou condições ambientais alterando as propriedades térmicas e mecânicas do material, descobriram que o peso molecular dos polímeros diminui com o aumento da idade. O processo de redução do peso altera algumas características estruturais dos polímeros, e o envelhecimento potencializa a capacidade de adsorção.

Qingbin Yuan *et al.* (2021) relatam em seu estudo, que a radiação UV altera substancialmente a área superficial dos MPs, pois ocasiona fraturas e fragilizações na estrutura, aumentando conseqüentemente o volume total de poros e áreas de superfície específica. Portanto, essas lacunas nas estruturas dos MPs podem atuar como sumidouros e vetores de contaminantes químicos como antibióticos e metais pesados, além de algas e bactérias, o que leva a comunidade científica a confundir o impacto real desses materiais poluentes no ambiente. Ao servirem como transporte, os MPs acabam propagando bactérias patogênicas e contribuindo para a resistência a antibióticos de vários vetores para bactérias receptoras (Qingbin Yuan *et al.*, 2021).

Diversas espécies existentes no oceano, devido aos seus processos metabólicos (mudanças de temperatura e pH do organismo), ficam suscetíveis a determinados compostos, podendo incorporar MPs contaminados ao entrarem em contato através de algumas vias, como inalação, contato dérmico e ingestão. Dessa forma, ocorre a transferência dos contaminantes do MP para o organismo da espécie aquática (Teuten *et al.*, 2009).

É importante entender que, uma vez ingeridos, os contaminantes podem percorrer toda a cadeia trófica e sofrerem bioacumulação, além de serem transportados para outras regiões distantes de sua origem, podendo causar diferentes efeitos adversos ao meio ambiente, a depender do tamanho dos polímeros; dose ingerida e a concentração de contaminantes adsorvidos (Browne *et al.*, 2008; Prokić *et al.*, 2019).

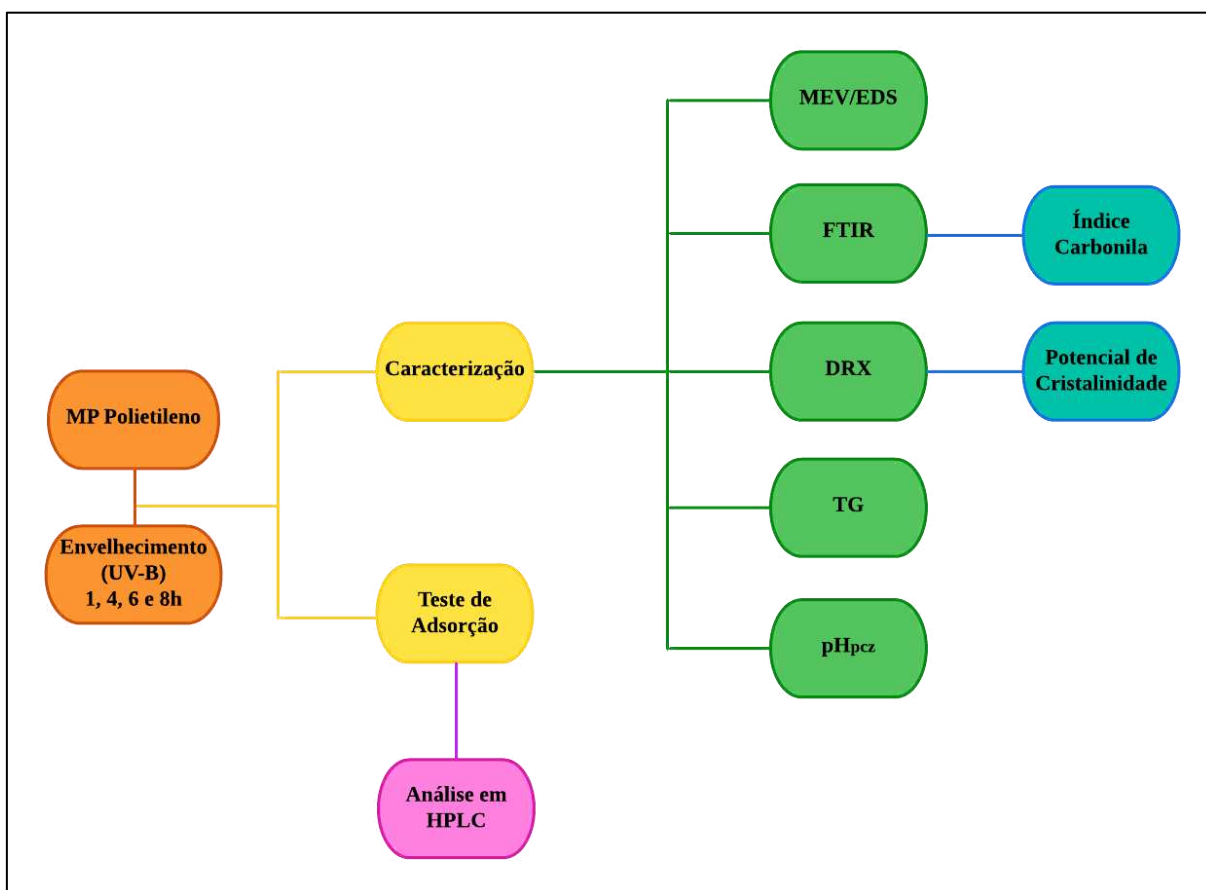
HPAs transportados por MPs podem ser encontrados nas hemolinfa, brânquias e nos tecidos digestivos de moluscos, além de causarem alterações imunológicas, efeitos neurotóxicos, bloqueio gastrointestinal e modificação na expressão gênica (Fattorini *et al.*, 2015).

A superfície hidrofóbica dos MPs e sua capacidade de flutuação, pode ser uma excelente área para formação de novas comunidades bacterianas, vírus e microrganismos, sendo levados para áreas distintas de sua origem, além de serem patogênicos, se tornando invasores e se multiplicarem em larga escala sem predadores potenciais, sendo ainda, capazes de predarem e causarem doenças aos organismos nativos (Zettler *et al.*, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma ilustrado na figura 7 apresenta as etapas experimentais envolvidas no presente trabalho.

Figura 7 - Fluxograma das etapas experimentais da pesquisa.



Fonte: A autora (2023)

4.1 MATERIAIS

As microesferas brancas comerciais de polietileno, utilizadas no presente trabalho, foram obtidas pela empresa Paraíso das Essências (São Paulo, SP), as quais são comercialmente utilizadas em produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. O material já se encontrava fracionado na faixa granulométrica entre 200 e 100 μm (Figura 8).

Figura 8 - Microesferas de PE comercial utilizadas no presente trabalho.



Fonte: A autora (2023).

O padrão analítico do pesticida utilizado nos experimentos de adsorção foi o organofosforado clorpirifós, obtido pela Sigma-Aldrich[®]. A estrutura química e propriedades físico-químicas do clorpirifós foram sumarizadas na Tabela 2 da seção 2 – Revisão de Literatura.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 TESTES DE FOTOENVELHECIMENTO

O PE *in natura* foi irradiado em câmara de envelhecimento acelerado (COMEXIM, São Paulo) com 8 lâmpadas fluorescentes UV-B 40-W (ASTM G154) (Figura 9). Durante o processo de envelhecimento, 10 g de microplásticos foram dispostos em cada uma das 5 (cinco) placas de petri, com distância de aproximadamente 30 cm das lâmpadas, durante tempo de exposição de 1, 4, 6 e 8h.

Figura 9 - Câmara de envelhecimento equipadas com lâmpadas fluorescente UV-B.



Fonte: A autora (2023)

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter fotomicrografias da superfície dos PE antes e após envelhecimento, em diversas lentes de amplitude. Além disso, as análises de EDS permitiram estimar qualitativamente a composição química presente na superfície das amostras analisadas.

As amostras foram submetidas à metalização prévia com ouro, no metalizador Quanta Quorum Q150R ES, com o objetivo de evitar o acúmulo de cargas negativas e tornar a superfície condutora, possibilitando o registro das imagens no microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MA 15.

As fotomicrografias foram obtidas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Centro. Condições da análise?

4.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cálculo do índice Carbonila (IC)

Uma das técnicas analíticas mais comuns para monitorar reações de oxidação em materiais, como PE, é a espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), que permite observar mudanças na banda carbonila (C=O), e calcular o índice carbonila (IC).

A análise FTIR é capaz de monitorar outras mudanças químicas que ocorrem ao longo da vida útil de um material, detectando os grupos funcionais presentes em bandas distintas. O IC

é usado para monitorar especificamente a banda de absorção das espécies de carbonila formadas durante os processos de foto ou termo-oxidação na faixa de 1850 – 1650 cm^{-1} , medindo uma proporção da banda de carbonila em relação a uma banda vibracional de referência (Almond, 2020).

Para caracterização dos grupos funcionais presente nos materiais, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier*. Os grupamentos funcionais presentes da superfície do PE *in natura* e envelhecidos foram determinados usando o equipamento IR Tracer-100, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} (Shimadzu, Japão), utilizando o método com pastilha de brometo de potássio (KBr) e prensada antes da determinação (proporção?). As análises foram determinadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) da Universidade Federal do Ceará.

Após obtenção dos espectros de infravermelho, foi realizada a integração das bandas de absorção, utilizando o *software Origin*[®], referente ao grupamento carbonila (C=O), normalmente situada entre 1850 e 1650 cm^{-1} , e da banda referente ao grupamento simétrico CH_2 , normalmente situado entre 2880-2925 cm^{-1} , e as áreas das bandas foram utilizadas para determinação do índice carbonila (IC), de acordo com a Equação 1 (You *et al.*, 2020):

$$IC = \frac{\text{Área da banda } 1700 \text{ cm}^{-1}}{\text{Área da banda } 2920 \text{ cm}^{-1}} \quad (\text{Eq.1})$$

4.2.2.3 Difração de Raios-X (DRX) e cálculo do percentual de cristalinidade

A análise de difratometria de raio-X (DRX) foi realizada para determinar quais fases cristalinas estão presentes nos materiais adsorventes. Os materiais foram analisados no difratômetro de raios-X Shimadzu Co., modelo XRD-7000, operando a 30 kV, 30 mA, a temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios foram: 2θ variando de 5° a 80°, passo angular de 0,02° e velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As análises dos resultados foram realizadas com auxílio do software X'Pert Highscore Plus (durante o período da licença gratuita).

Este ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Centro.

Após obtenção dos difratogramas, foi realizada a integração dos picos de absorção, utilizando o *software Origin*[®]; as áreas amorfas e cristalinas foram utilizadas para cálculo do percentual de cristalinidade dos materiais, utilizando a Equação 2 (Wu *et al.*, 2020).

$$\text{Percentual de Cristalinidade} = \frac{\text{Intensidade do pico de difração do cristalino}}{\text{Intensidade do pico de difração total}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

4.2.2.4 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) corresponde ao valor do pH em que as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente se igualam, ou seja, a carga é nula. Quando a carga superficial é positiva indica que o pH é inferior ao pH_{pzc}, e quando a carga é negativa o pH é superior ao pH_{pzc} (Pinto *et al.*, 2012). A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado pela repulsão eletrostática (Toledo, *et al.*, 2005). A determinação do pH_{pcz} dos materiais adsorventes foi realizada pelo método do Herath *et al.*, 2021 e Hlekelele *et al.*, 2019.

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,1 mol L⁻¹ para ajustar o pH da solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L⁻¹ previamente preparada. O pH foi variado em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 em pHmetro Even, modelo PHS-3E. Após os ajustes de pH, foi acondicionada massa de 1,0 g de cada material adsorvente em cada frasco de Erlenmeyer contendo 25 mL da solução de NaCl. Os frascos foram colocados na mesa de agitação orbital SOLAB modelo SL222, com rotação de 150 rpm, a temperatura de 25 °C durante 24 h.

Após o término dos ensaios, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul (gramatura de 80 g m²) e, posteriormente, novamente foi determinado o pH. Com os valores de pH inicial e pH final determinados, foi possível elaborar um gráfico para visualização da faixa constante do pH. O ponto de carga zero foi determinado a partir da média dos pontos correspondentes a esta faixa.

4.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar a taxa de perda de massa dos materiais analisados com o aumento da temperatura de aquecimento. A TGA do PE antes e após envelhecimento foi realizada no Departamento de Química orgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento utilizado modelo TGA Q50 TA Instruments em atmosfera de nitrogênio. A massa de amostra necessária foi de aproximadamente 10 mg, sendo colocada posteriormente sob porta-amostra de alumina, na faixa de temperatura de 25 a 900°C, com a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de ar com fluxo de 60 mL min⁻¹.

4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.3.1 Testes de capacidade de adsorção em batelada

A fim de comparar o efeito do envelhecimento do MP de PE na adsorção de poluentes orgânicos, foram realizados estudos em batelada das capacidades de adsorção. Os testes foram realizados em triplicatas com as condições a seguir: dosagem de 0,2 g L⁻¹ do PE foi utilizado, pesando 0,01 g de material, os quais foram adicionados aos frascos de vidros com capacidade de 125 mL, contendo 50 mL de solução sintética de clorpirifós (1:1 MeOH:H₂O) na concentração de 10 mg L⁻¹. Os frascos foram agitados em incubadora rotatória a temperatura de 25 °C, pH = 7,0, durante 24 horas a 250 rpm (Figura 10). Após 24 horas, as amostras foram filtradas em filtros PTFE 0,25 µm e o filtrado foi analisado no HPLC/DAD. A capacidade de adsorção (Q) foi calculada utilizando a Equação 2.

$$Q = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{w} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: Q é a quantidade de pesticida adsorvida em mg por g de adsorvente, V é o volume da solução (L), C₀ é a concentração inicial do pesticida (mg L⁻¹), C_e é a concentração final (mg L⁻¹) e w é a massa do adsorvente (g).

Figura 10 - Mesa agitadora utilizada nos experimentos de adsorção.



Fonte: A autora (2023)

4.4 QUANTIFICAÇÃO DO AGROTÓXICO

A identificação e quantificação do clorpirifós presentes nas amostras filtradas após adsorção foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) (Figura 11) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (230 nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), desgaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4 μm), com eluição isocrática (MeOH/H₂O): 20:80. O fluxo inicial foi de 1,0 mL min^{-1} . A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 20 μL . A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Traços (LAT) do departamento de Físico-Química e Química Analítica da Universidade Federal do Ceará.

Foram construídas curvas analíticas em triplicata na faixa de concentração de 10 a 0,1 mg L^{-1} em MeOH:H₂O (1:1) para quantificação dos agrotóxicos antes e após adsorção. A curva com os valores médios obtidos pode ser visualizada no Apêndice A.

Figura 11 - Imagem do cromatógrafo líquido utilizado na detecção do pesticida.



Fonte: A autora (2023)

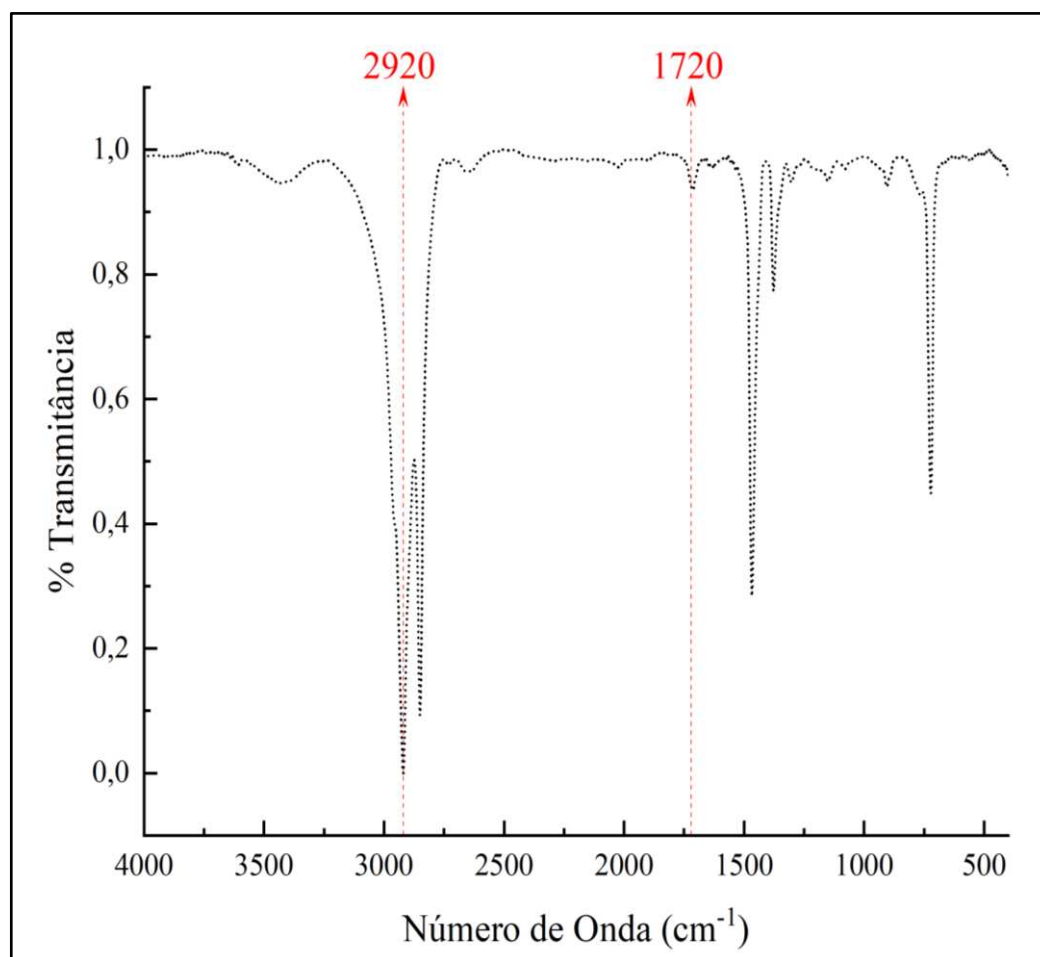
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FOTODEGRADAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MPS

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e Índice carbonila (IC)

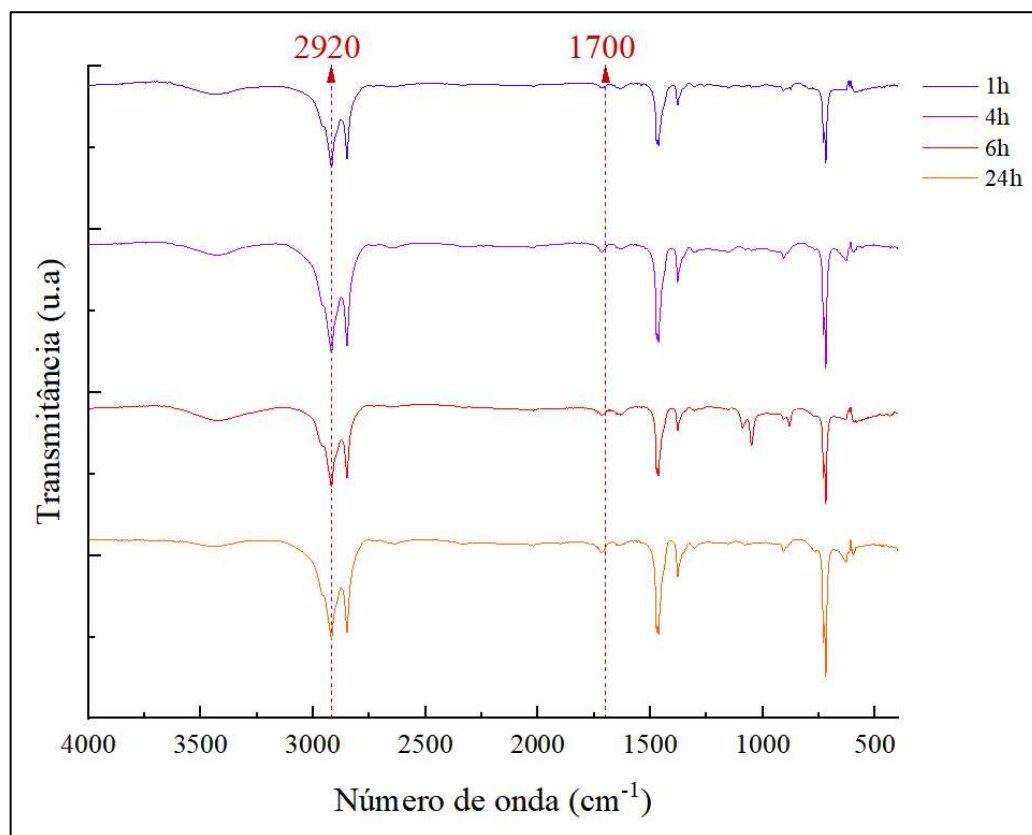
Na Figura 12 encontra-se o espectro de absorção no infravermelho do MPs natural, enquanto na Figura 13 encontra-se o espectro do mesmo MPs após envelhecimento, em que a exposição variou de 1 a 8 horas.

Figura 12 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos PE natura estudado.



Fonte: A autora (2023)

Figura 13 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos PEs envelhecidos com UV-B em diferentes tempos de exposição.



Fonte: A autora (2023)

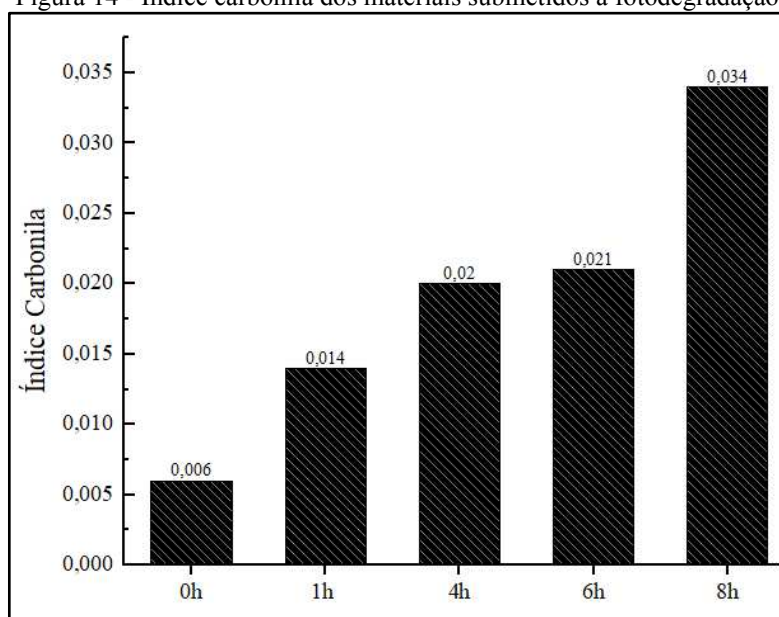
Observa-se pelos espectros dos PE natural e envelhecidos que na região de 2920 cm^{-1} tem-se uma banda que é referente a vibração assimétrica de estiramento de H–C–H para CH_2 e CH_3 . Esta absorção ocorre normalmente entre 2916 e 2936 cm^{-1} . A banda de 2850 cm^{-1} é relacionada com o estiramento vibracional simétrico da ligação H–C–H, sendo esta encontrada comumente no intervalo $2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1466 cm^{-1} descreve o desdobramento angular do grupo CH_2 (Myllari *et al.*, 2015). A última banda acentuada a ser observada está em 720 cm^{-1} , que aparece em função da deformação angular do tipo balanço, que é evidente em cadeias de CH_2 com quatro ou mais carbonos (Thompson, 2018; Vasconcelos Neto, 2020). Vibrações nessa região entre 600 e 750 cm^{-1} também correspondem à deformação de grupos metilenos - (CH_2) - (Ramírez-Hernández *et al.*, 2019).

Para os MPs envelhecidos, bandas próximas ao número de onda 1720 cm^{-1} , correspondente aos grupamentos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$), foram observadas, indicando que os materiais sofreram oxidação após irradiação UV-B, fato corroborado pelos resultados do IC, o qual apresenta-se como um indicador do grau de envelhecimento de plásticos baseando-se no resultado da mudança química do material após oxidação (Myllari *et al.*, 2015).

No presente estudo, o IC foi calculado a partir da integração das bandas referentes aos grupamentos carbonilas (1720 cm^{-1}) e CH_2 simétricos (2900 cm^{-1}) dos espectros de FTIR como uma ferramenta para monitorar as modificações da superfície dos MP de PE envelhecidos nos diferentes tempos de exposição.

Foi possível observar aumento no valor do IC com o aumento da exposição à radiação UV-B, os quais aumentaram de 0,006 (PE *in natura*) para 0,014 (PE 1h); 0,020 (PE 4h); 0,021 (PE 6h) e 0,034 (PE 8h) (Figura 14). Indicando incremento de grupamentos contendo oxigênio nas amostras após processo de envelhecimento.

Figura 14 - Índice carbonila dos materiais submetidos à fotodegradação.



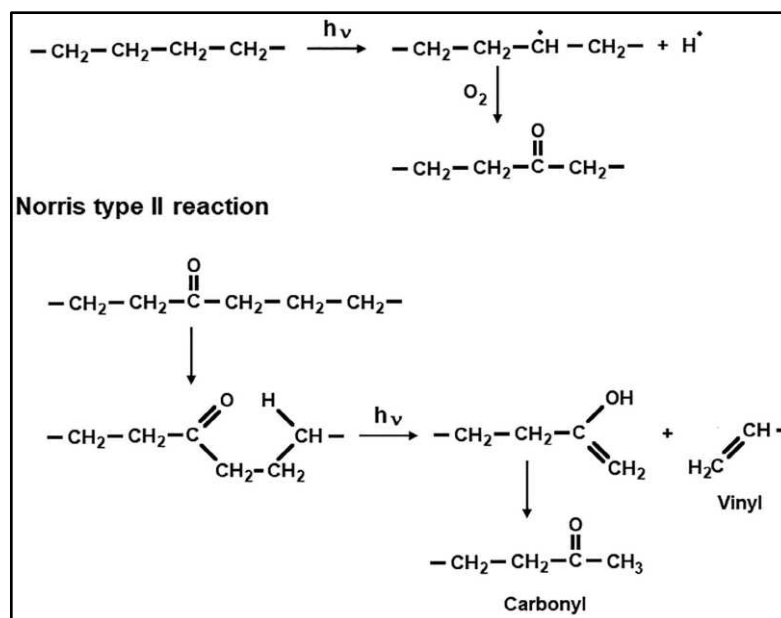
Fonte: A autora (2023)

De acordo com Binda *et al.*, 2022, a oxidação acentuada da superfície do polímero pode induzir a redução da hidrofobicidade. Os autores, observaram a diminuição do ângulo de contato da água em MP PE envelhecidos com radiação UV, comparando com o não envelhecido.

Alguns estudos relatam que o fotoenvelhecimento para MPs pode ser dividido em três etapas: iniciação, transferência e terminação da cadeia (Singh; Sharma, 2008): (1) Inicialmente, os MPs absorvem comprimentos de onda específicos da energia da luz; (2) Há a clivagem das ligações C-H na cadeia do polímero devido à formação de radicais livres pela irradiação da luz solar; e (3) posterior formação de grupos terminais saturados e insaturados, tais como carbonila (C=O) e vinila ($\text{CH}_2=\text{CH}$), através da transferência de hidrogênio, consequentemente,

modificação da superfície hidrofílica, através da reação de Norrish tipo II (Figura 15) (Otsu *et al.*, 1979; Tagg *et al.*, 2015; Martinez *et al.*, 2020; You *et al.*, 2020).

Figura 15 - Ilustração da reação de Norrish tipo II.



Fonte: Martinez *et al.*, 2020.

Além disso, dependendo do tipo de MPs pode-se ter diferentes etapas de iniciação, como fotólise de ligações C–C e C–H iniciadas diretamente por fotólise, catálise e assim por diante (Sing; Sharma, 2008). No processo de transferência, os radicais formados podem reagir com o oxigênio para formar radicais peróxidos, e então reagir com o hidrogênio para formar grupos hidropéroxidos. Ao mesmo tempo, ligações fracas de átomos de oxigênio serão quebradas, assim como radicais alcoxi e hidroxila (–OH) irão reagir novamente através de vários métodos (como abstração de hidrogênio, cisão de cadeia, rearranjo, entre outros). Quando dois radicais livres se combinam para formar um produto inerte, a reação radical será terminada (Gewert *et al.*, 2015; Zha *et al.*, 2022).

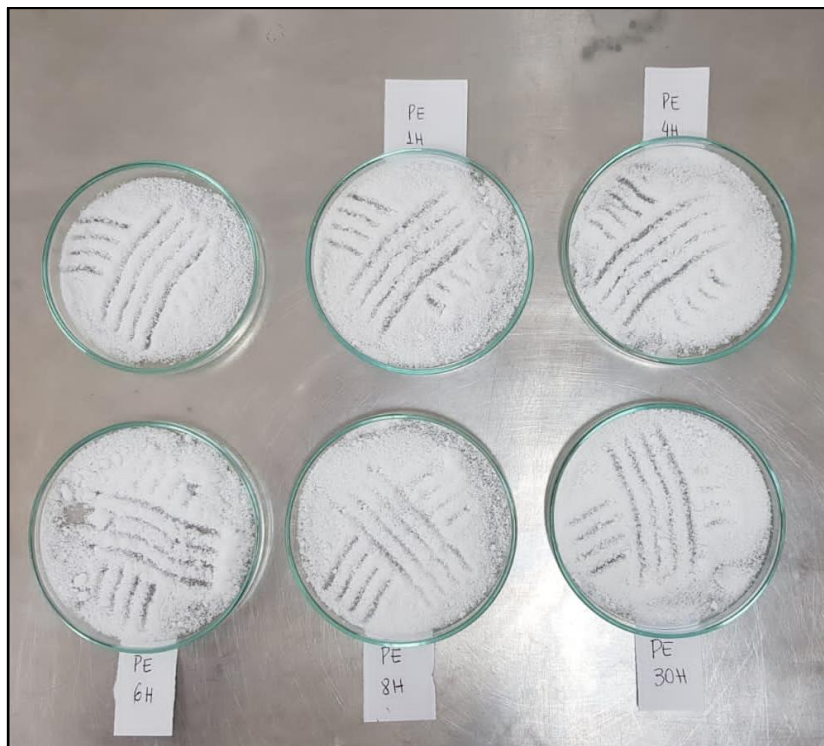
Faltou fechamento

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Estudos relatam que dependendo do tipo de radiação utilizada para envelhecimento dos MPs, é possível observar mudanças morfológicas visuais, principalmente, alteração da

coloração natural do MPs (You *et al.*, 2020). No presente trabalho, após o procedimento de fotodegradação, não foi possível observar, visualmente, mudanças na coloração (Figura 16).

Figura 16 - Fotografias Digitais dos MPs PE antes e após Envelhecimentos.



Fonte: A autora (2023)

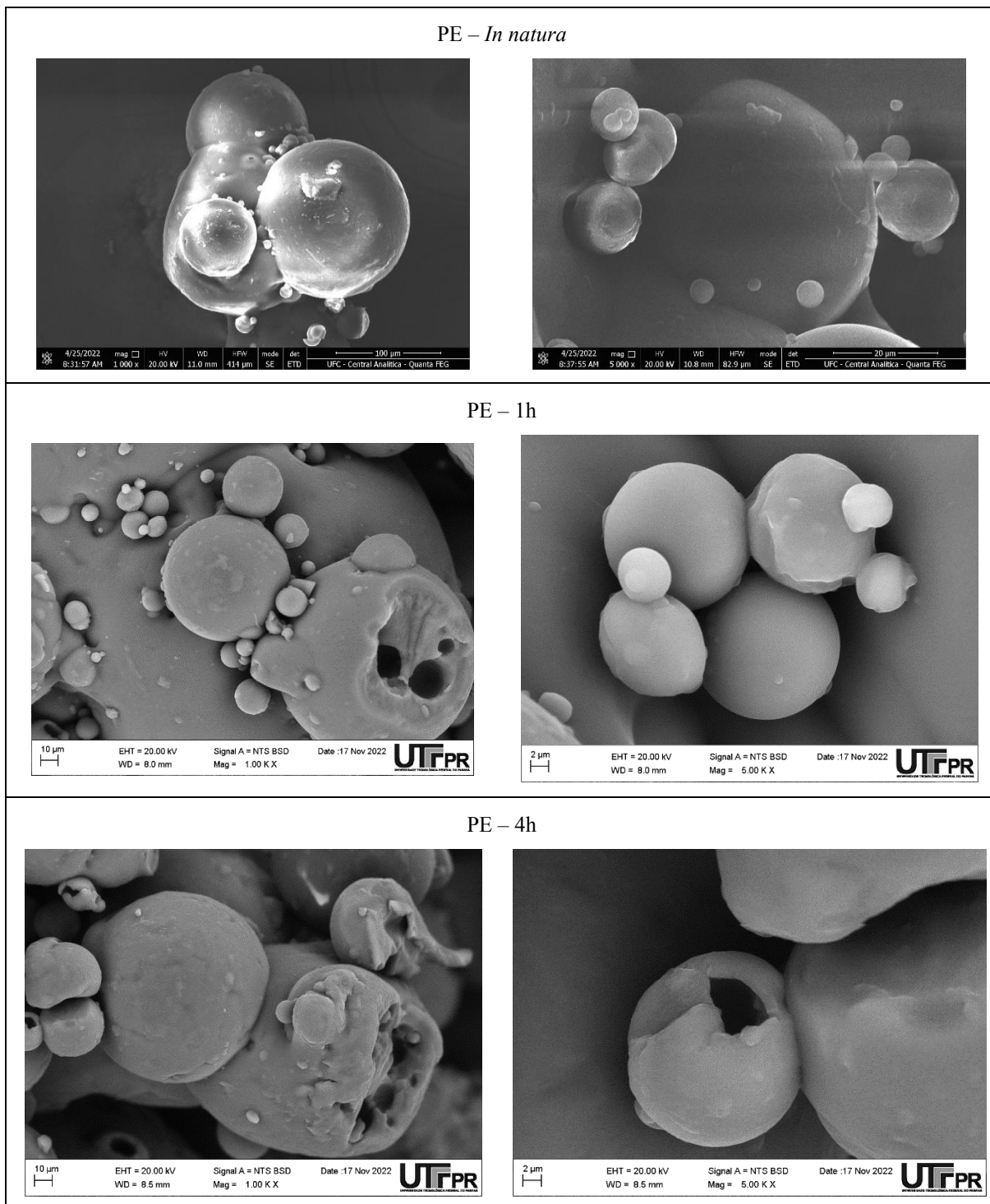
You *et al.* (2020) ao estudarem o comportamento de adsorção e dessorção do azul de metileno em MPs PE envelhecidos com lâmpadas de xenônio, observaram uma mudança visual na coloração de branco para amarelado.

No presente estudo, nas condições de fotoenvelhecimento utilizadas, não foi possível observar, visualmente, mudanças na coloração do MP PE, isso pode ter acontecido, pois, a luz emitida pelas lâmpadas de xenônio, que são acionadas por eletricidade, do tipo descarga, de alta pressão, pertencentes a um grupo de fontes de luz denominadas de HID (*High Intensity Discharge*), e, por serem mais energéticas, provavelmente, provocam mudanças morfológicas e químicas mais intensas nos MPs quando comparadas com as radiações UV-B, como a utilizada no presente trabalho.

Ouyang *et al.* 2022 estudaram a ação do fotoenvelhecimento de MPs do tipo PVC sob diferentes tipos de irradiação UV (UV-A; UV-B e UV-C). De acordo com os autores, o envelhecimento foi maior, ou seja, houve aumento na quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, para o MPs submetidos a radiação UV-C, pois é a radiação de maior intensidade. Logo espera-se maior foto-oxidação nos materiais submetidos a esse tipo de radiação.

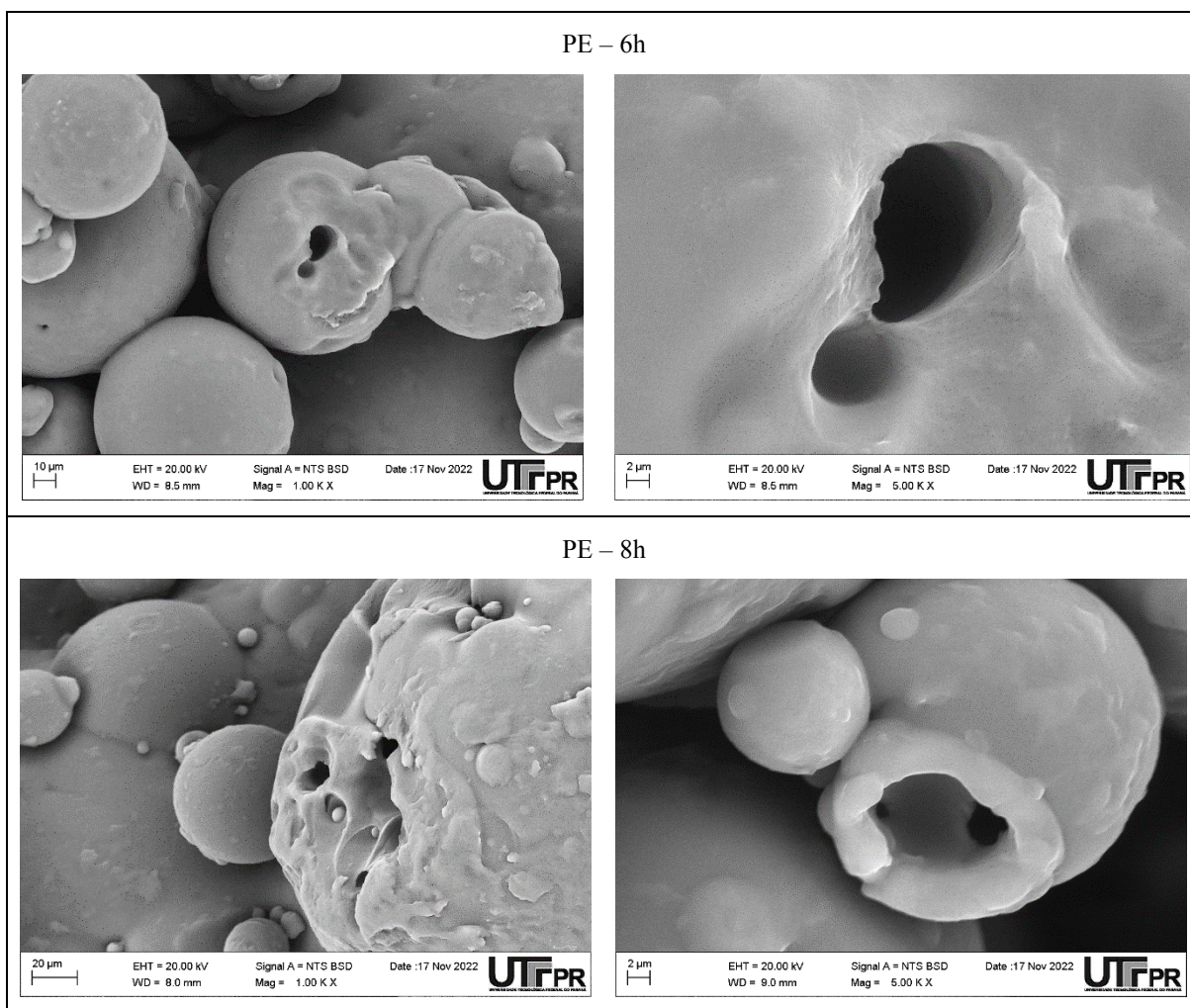
As morfologias dos microplásticos PE *in natura* e envelhecido, no presente trabalho, estão apresentadas nas micrografias das Figuras 17 e 18.

Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 1000x e 5000x dos MPs PE *in natura* e após os tempos de exposição à radiação UV-B (PE 1h e PE 4h). colocar letras nas figuras



Fonte: A autora (2023)

Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 1000x e 5000x dos MPs PE e após os tempos de exposição à radiação UV-B (PE 6h e PE 8h).



Fonte: A autora (2023)

Diante das imagens, foi possível verificar a presença de pequenas esferas de PE, fato que já era esperado por se tratar de um produto comercial fabricado neste formato, resultado já observado nos estudos de Vasconcelos Neto (2020) e Yao *et al.* (2021), que trabalharam com adsorção em microesferas de PE.

Entretanto, após o envelhecimento, observou-se a ausência de uma forma regular ou de um arranjo tridimensional bem definido, o que pode estar relacionado a mudança morfológica do material após exposição à radiação UV-B, sendo possível observar aumento da rugosidade e aparecimento de cavidades, com diâmetros variando entre 100 – 300 μ m², implicando em degradação superficial desse material, corroborando com os resultados obtidos na análise FTIR, o qual confirma o aumento da fragilização do polímero (Frangipini, 2018; You *et al.*, 2020; Binda *et al.*, 2022).

Binda *et al.*, 2022, avaliaram o envelhecimento acelerado de PE com radiação UV em câmara fechada simulando o ar atmosférico e observaram formação de pequenos orifícios (da ordem de 100 nm) na superfície do polímero. O aumento da rugosidade e aparecimento de cavidades pode aumentar a área superficial e o volume de poros, impactando diretamente na capacidade de adsorção desses materiais. Amostras envelhecidas, tornam-se mais frágeis devido a provável redução do seu massa molecular devido as quebras de ligações das cadeias poliméricas pelo processo de degradação, formando radicais livres que podem se recombinam em um processo de reticulação, tornando o polímero mais rígido, alterando o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento (Perkins; Porter, 1977; Zhou; Brow, 1994; Tavares *et al.*, 2003).

Estudos demonstram que os processos que mais afetam o plástico no meio ambiente estão, principalmente, relacionados à oxidação induzida por UV; no entanto, os diferentes ambientes aquáticos aos quais se encontram também podem potencializar ou reduzir esse efeito. Ambientes ácidos e alcalinos oxidantes determinam a formação de diferentes grupos funcionais de superfície, afetando a rugosidade e a degradação física (Frangipini, 2018; You *et al.*, 2020; Binda *et al.*, 2022).

Binda *et al.*, (2022), na pesquisa de envelhecimento de MPs PE, utilizaram radiação UV sob diferentes condições, avaliando seu envelhecimento na presença de ar, água, em ambientes alcalino e ácido, e, também, ação acelerada da oxidação utilizando H₂O₂. De acordo com autores, os PEs expostos apenas a radiação UV e ar tiveram sua morfologia alterada com presença de cavidades e aumento de rugosidade, assim como no presente estudo.

Na análise qualitativa por EDS também foi realizada para identificar a presença de elementos químicos (%) nas amostras de PE antes e após envelhecimento, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) nas amostras de PE antes e após envelhecimento.

Elemento	PE	PE - 1h	PE - 4h	PE - 6h	PE - 8h
C	100	98,17	97,81	97,46	97,40
O	0,00	1,83	2,19	2,54	2,60

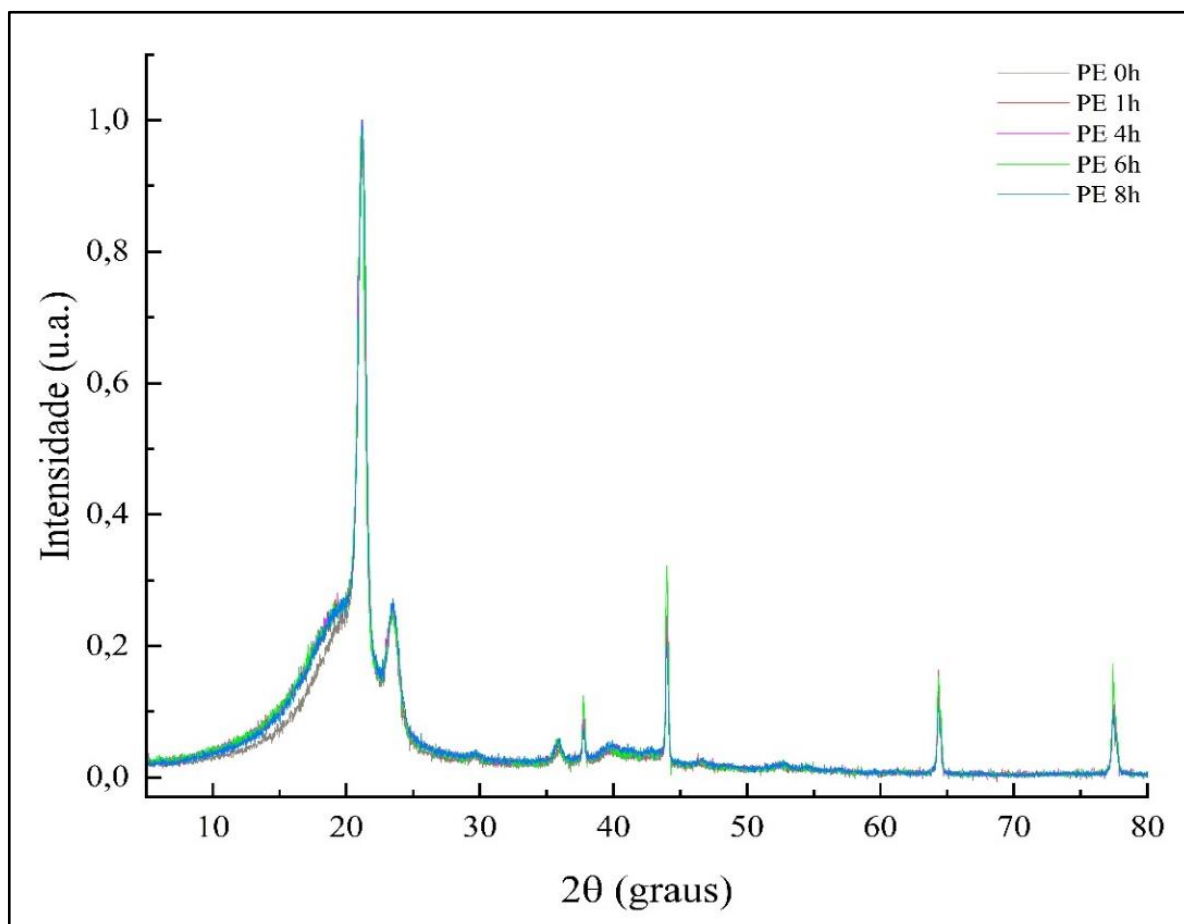
Fonte: A autora (2023)

A partir dos resultados de EDS, foi possível observar um aumento no teor de oxigênio à medida que as amostras foram submetidas a um maior tempo de radiação UV-B, indicando, novamente, incremento de grupamentos contendo oxigênio, devido a oxidação dos microplásticos PEs, corroborando com os resultados de FTIR e índice carbonila. Resultados semelhantes foram obtidos por You *et al.*, (2021).

5.1.3 Difração de Raios-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade

As organizações cristalinas do polímero no formato de microplásticos foi investigada através da técnica de difração de Raios-X e os difratogramas podem ser observados na Figura 19.

Figura 19 - Difratoformas de Raios X antes e após a fotoenvelhecimento dos microplásticos PE.

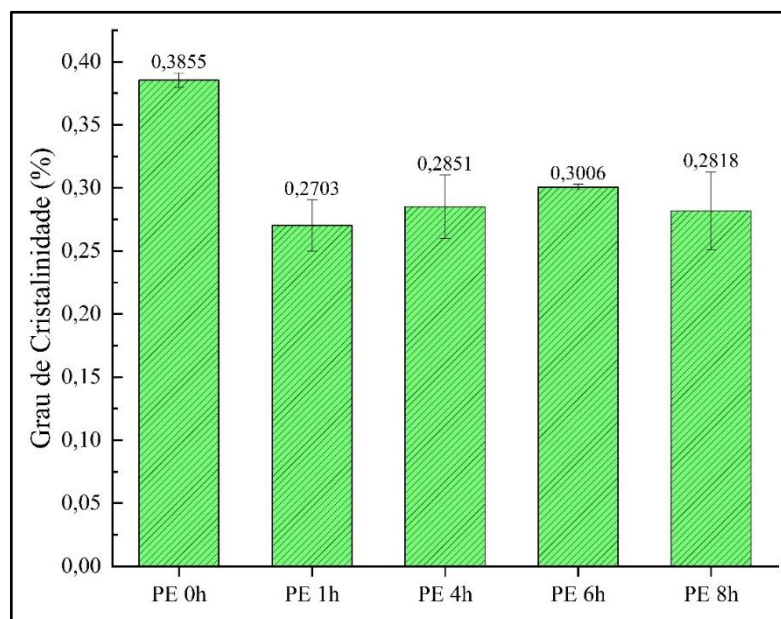


Fonte: A autora (2023)

Avaliando os resultados da análise, foi possível observar uma pequena redução de intensidade dos picos cristalinos nas amostras fotoenvelhecidas, conforme pode ser observado na Figura 19. Resultados similares foram encontrados por You e colaboradores em seus estudos de fotoenvelhecimento de microplásticos PE com radiação solar (You *et al.*, 2021). As fases cristalinas identificadas nas amostras, através dos ensaios de DRX, foram similares ao padrão do polímero PE (código de referência: 00-054-1981, Anexo A).

As análises de DRX, no universo dos polímeros, são muito utilizadas para mensurar a cristalinidade, através do cálculo do índice/percentual de cristalinidade. O percentual de cristalinidade foi calculado e pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20 - Índice de cristalinidade dos MPS antes e após envelhecimento.



Fonte: A autora (2023)

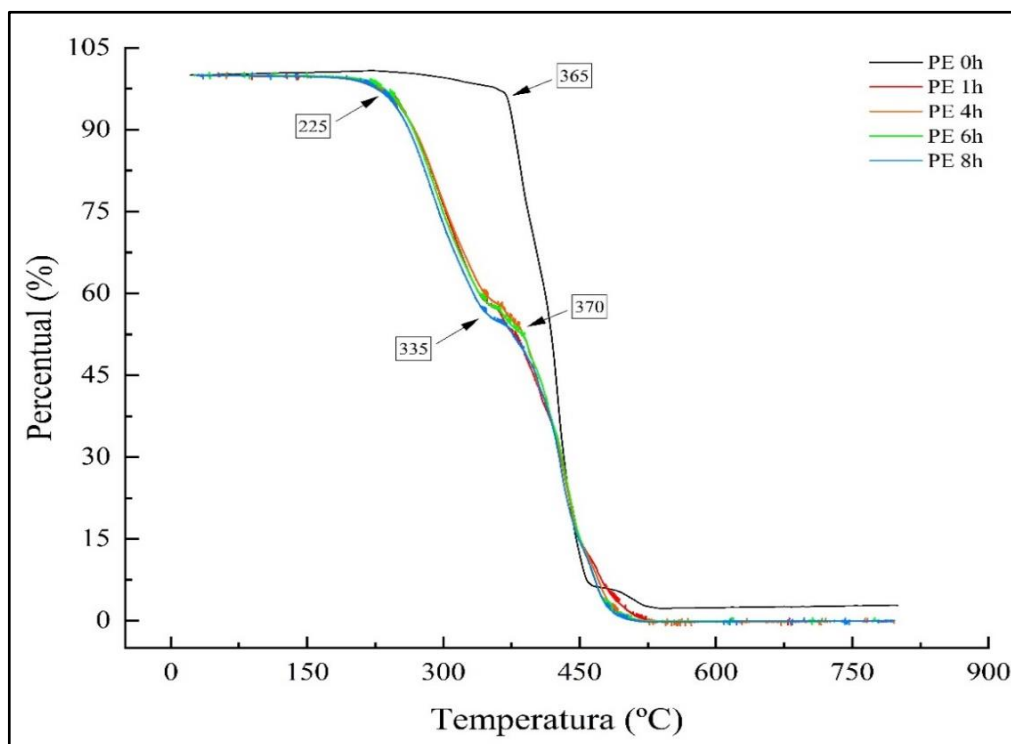
De acordo com Yao *et al.*, 2021 o percentual de cristalinidade das microesferas comerciais de PE pode variar entre 17 e 99%. No presente trabalho, obteve-se valor de 38,0% para o PE natural, e após envelhecimento esses percentuais reduziram, como esperado uma vez que a radiação UV-B provoca a ruptura de ligação nas cadeias lineares podendo dar origem a cadeias ramificadas, reduzindo a cristalinidade (Gowariker, 2005; Canevarolo Jr, 2013).

Estudos também relatam uma redução da cristalinidade de PE, quando submetidos à irradiação UV, devido à degradação das cadeias de polietileno, resultando em uma massa molecular reduzida, aumento da hidrofiliabilidade e da razão carbonila, ocasionada pelo incremento dos grupamentos contendo oxigênio, como também observado no presente trabalho (Alvarez-Zeferino *et al.*, 2020).

5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 21 são apresentadas as curvas referentes a perda de massa das amostras de PE em função da taxa de aquecimento.

Figura 21 - Resultados das análises termogravimétricas dos MPs antes e após envelhecimento.



Fonte: A autora (2023)

A conversão térmica para o PE *in natura* teve início em temperaturas maiores que 340 °C, com uma pequena perda de massa até alcançar 365 °C. Acima de 400 °C a degradação térmica foi intensa. Essa temperatura de degradação térmica é compatível com a do polietileno de alta densidade (Rabello, 2021). Isso ocorre, pois o PEAD (polietileno de alta densidade) além de possuir simetria entre as estruturas químicas que se repetem com átomos de hidrogênio nas demais posições - gerando um balanceamento de cargas elétricas - ainda possui em sua cadeia principal, carbonos de elevada energia de dissociação (Rabello, 2021). Esse valor está de acordo com as faixas de temperatura presentes na literatura sobre a degradação térmica do polietileno (Valle; Guimarães, 2004; Sinfrônio *et al.*, 2005; Gonçalves, 2007; Alvarenga *et al.*, 2016).

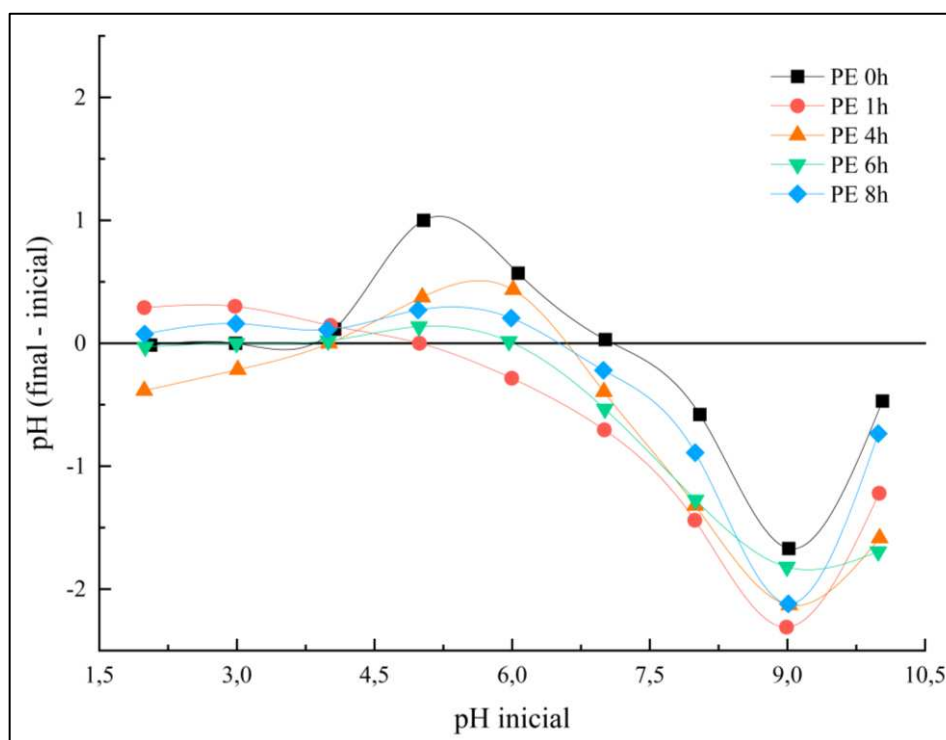
Para os materiais fotoenvelhecidos, a conversão térmica acontece em temperaturas bem menores, com perda significativa de massa acima de 225 °C, o que indica uma redução da estabilidade térmica dos MPs após processo de envelhecimento, corroborando com os resultados de cristalinidade (Gowariker, 2005; Canevarolo Jr, 2013). Isso ocorre, pois a exposição à radiação UV pode levar a quebra das ligações primárias da cadeia principal dos MPs, alterando a estrutura química, dando origem a novas cadeias de massa molecular reduzida, ocasionando um efeito negativo em suas propriedades mecânica, como o processos de fratura

por mecanismos de formação e propagação de trincas, menor resistência tênsil e ao calor (Canevarolo Jr, 2002; Paoli, 2008; Rabello, 2021).

5.1.5 Potencial de carga zero (pH_{pzc})

Os valores de potencial de carga zero (pH_{pzc}) dos MPs antes e após fotoenvelhecimento foram avaliadas (Figura 22), nas quais os valores de pH_{pzc} correspondem ao pH onde a curva cruza o eixo x ($J=0$). Os valores obtidos foram 7,02 (PE); 6,9 (PE 4h e 8h); 5,9 e 5,0 (PE 1h), evidenciando uma mudança sutil na superfície elétrica dos materiais após envelhecimento.

Figura 22 - Resultados das análises de pH_{pzc} dos MPs antes e após envelhecimento.



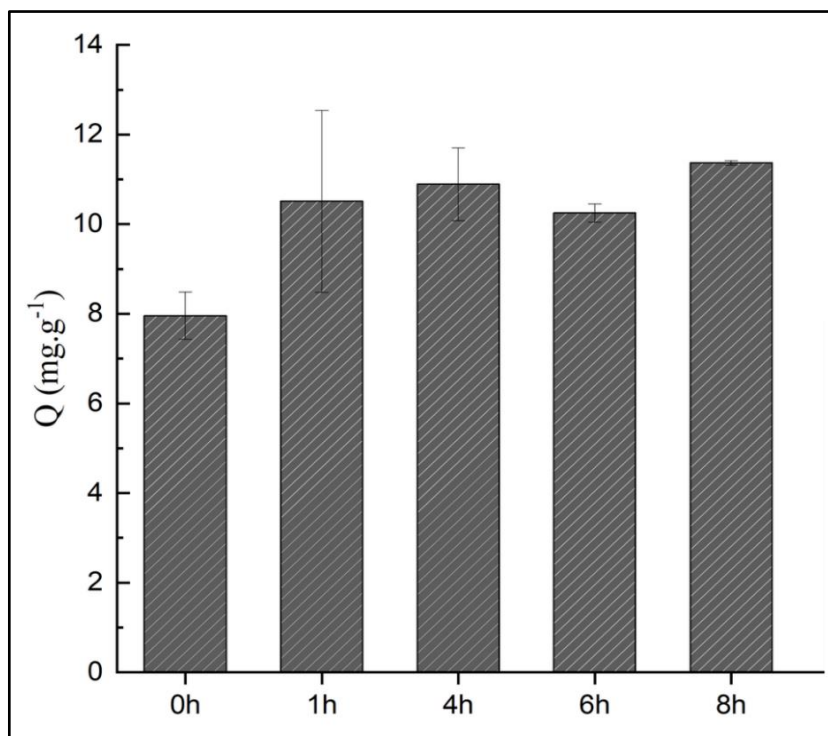
Fonte: A autora (2023)

No presente trabalho, os testes de adsorção foram conduzidos em pH 7,0. Nesse pH, o PE encontra-se neutro, já os MPs envelhecidos possuem cargas superficiais negativas, provavelmente devido ao incremento dos grupamentos ($-C=O$), após processo de envelhecimento.

5.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO

A fim de avaliar o efeito da fotodegradação dos materiais de PE (*in natura* e envelhecidos) em suas capacidades de adsorver o pesticida organofosforado clorpirifós, estudos de adsorção foram conduzidos e os resultados podem ser observados na Figura 23 abaixo.

Figura 23 - Valores médios da capacidade de adsorção dos MPs antes e após envelhecimento.



Fonte: A autora (2023).

Os resultados revelaram um incremento na capacidade de adsorção (mg g⁻¹) dos PEs envelhecidos nos tempos de 1h (10,51 ± 2,03); 4h (10,89 ± 0,81), 6h (10,25 ± 0,2) e 8h (11,4 ± 0,05) quando comparados com o PE *in natura* (7,97 ± 0,53).

O aumento na capacidade de adsorção dos materiais envelhecidos se dá devido as alterações morfológicas e químicas após a irradiação UV-B, conforme observados nas análises de caracterização, uma vez que a irradiação UV-B promoveu aumento na rugosidade e porosidade do material, aumentando a área específica de interação com o clorpirifós. Efeito similar foi encontrado por Qingbin (2021); Yuan *et al.* (2021).

A redução da cristalinidade e aumento das zonas amorfas dos MPs após envelhecimento (apontada nas análises de DRX) favorecem o processo adsortivo. De acordo com Syberg *et al.*, 2015, os contaminantes orgânicos, tais como os agrotóxicos, têm maior

capacidade de aderirem às regiões amorfas de sólidos, mostrando que quanto menor a cristalinidade estrutural, maior a afinidade, que se deve a alta energia necessária na região cristalina para adsorver esses compostos. Diferentemente, nas regiões amorfas os átomos podem se mover mais livremente, o que favorece a adsorção.

Yao *et al.* (2021) estudaram o efeito da morfologia e cristalinidade de polietilenos, entre eles a microesferas de PE, na capacidade de adsorção desses materiais utilizando dibutil ftalato com adsorvato. Os autores obtiveram valores de capacidade de adsorção variando entre 0,6 e 1,0 mg g⁻¹, em que a capacidade de adsorção aumentou com a redução da cristalinidade dos materiais.

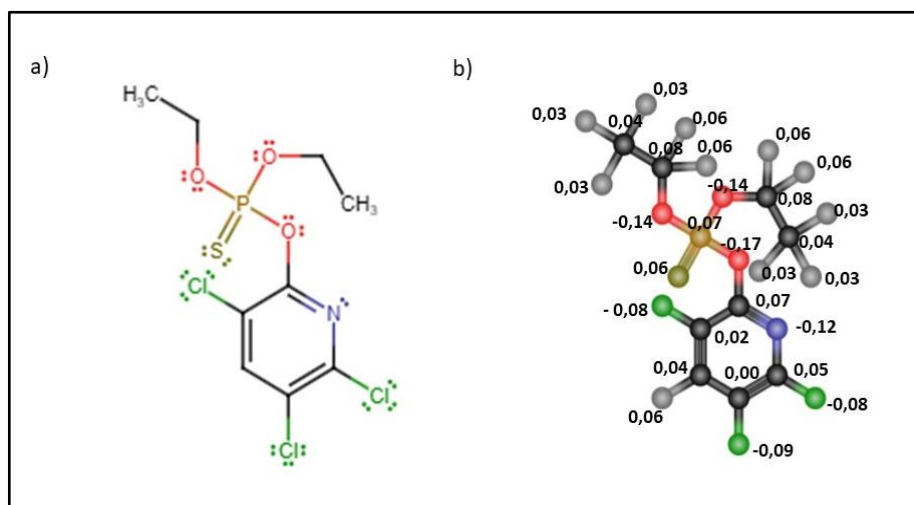
You *et al.*, 2020 também observaram aumento da capacidade de adsorção de MPs de PE, fotoenvelhecidos artificialmente por 24h com luz de xenônio, de 0,63 mg g⁻¹ para 8,12 mg g⁻¹ utilizando o corante azul de metileno como adsorvato.

Mao *et al.* (2020) relacionaram esse aumento de rugosidade em plásticos, após fotoenvelhecimento, com o aumento da capacidade de adsorção ao investigar a adsorção de metais pesados em *pellets* de PS após exposição a radiações UV. O resultado revelou que a capacidade de adsorção do PS a diferentes íons metálicos foi aumentada com o aumento do grau de envelhecimento, o que pôde ser atribuído ao aumento da rugosidade da superfície e aos grupos funcionais contendo oxigênio. Da mesma maneira, concentrações mais altas de traços de metais foram acumuladas com o envelhecimento/incrustação biológica de MPs.

5.2.1 Mecanismos de adsorção

A molécula de clorpirifós não possui átomos ionizáveis, portanto não sofre alterações de densidade de carga com mudanças de pHs, o que pode ser observado na Figura 24. Já quanto ao potencial eletrostático dos materiais adsorventes, os resultados de pH_{pcz} revelaram-se neutro (PE) e carregados negativamente (após envelhecimento) em pH 7,0 (pH de estudo).

Figura 24 - (a) estrutura química e (b) potencial eletrostático da molécula de clorpirifós.



Fonte: Chemicalize (2023)

O PE é hidrofóbico constituído da repetição do monômero $-(\text{CH}_2)_n-$ e finalizada com grupos CH_3 . De acordo com os resultados das análises de pHpcz, em pH 7,0, o PE *in natura* não possui cargas, o que pode favorecer as interações hidrofóbicas, explicando os valores de capacidade de adsorção expressivos encontrados para o PE *in natura*. Além disso, por ser um polímero semicristalino, o PE possui regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura, apresentando cadeias químicas estruturais mais próximas e com menores regiões livres, além de cadeias químicas com fraca compactação e, portanto, maiores espaços livres em sua superfície, respectivamente.

Após o processo de fotoenvelhecimento, houve aumento da razão carbonila ($\text{C}=\text{O}$) nos MPs, corroborados pela análise de FTIR, o que pode ter favorecido efeito sinérgico das interações hidrofóbicas e eletrostáticas entre as moléculas de clorpirifós (interações com os grupamentos δ^+ da molécula do clorpirifós) e os grupamentos δ^- ($-\text{C}=\text{O}$) na superfície dos materiais PE. Comprovando que os MPs PE fotoenvelhecidos podem agir como vetores de contaminação em ambientes aquáticos.

CONCLUSÃO

Os resultados de FTIR indicaram mudanças estruturais do polietileno após exposição ao UV-B, pelo incremento de grupamentos contendo oxigênio, referente ao grupamento carbonila (C=O), o qual foi proporcional ao tempo de exposição, conseqüentemente os valores de índice carbonila também foram maiores para os MPs submetidos a maior tempo de exposição a irradiação.

As análises de MEV mostraram um aumento de rugosidade e aparecimento de poros nos polietilenos envelhecidos na superfície dos materiais. As análises de DRX e TG revelaram redução de cristalinidade após envelhecimento, e conseqüentemente alteração nas propriedades químicas e mecânicas dos materiais. Isso ocorre, pois a exposição à radiação UV pode levar a quebra das ligações primárias da cadeia principal dos MPs, alterando a estrutura química, dando origem a novas cadeias de massa molecular reduzida, ocasionando um efeito negativo em suas propriedades mecânica, como o processos de fratura por mecanismos de formação e propagação de trincas, menor resistência tênsil e ao calor.

Os testes de adsorção revelaram que os plásticos envelhecidos tiveram sua capacidade de adsorção aumentada, indicando que o efeito da fotodegradação dos polímeros afetou positivamente sua capacidade em reter o agrotóxico clorpirifós, por meios de interações hidrofóbicas e eletrostáticas, indicando que esses microplásticos no meio ambiente podem ter seus efeitos tóxicos potencializado quando expostos a intempéries do meio.

REFERÊNCIAS

- ABOULKAS, A.; EL BOUADILI, A. Thermal Degradation Behaviors of Polyethylene and Polypropylene. Part I: Pyrolysis Kinetics and Mechanisms. **Energy Conver. Manage.** 2010, 51, 1363–1369. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.12.017
- ALMOND, J. *et al.* Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy. **e-Polymers.** v. 20, n. 1, p. 369–381, 9 jun. 2020.
- ALVARENGA, Larissa M. *et al.* Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste Management,** v. 53, p. 68–75, 2016.
- ANDRAY, A. L. **Plastics and Environmental Sustainability.** Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- ANVISA. BRASIL. **Toxicologia: GUIA nº 12, versão 1, de 19 de janeiro de 2018.** 2018. Disponível em: <<http://www.aenda.org.br/wp-content/uploads/2020/07/Guia-n-12-2018-Versa%CC%83o-1-Guia-para-Elaborac%CC%A7a%CC%83o-de-Ro%CC%81tulo-e-Bula-de-Agroto%CC%81xicos-Afins-e-Preservativos-de-Madeira.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2022.
- ANVISA. BRASIL. **O novo marco regulatório para avaliação toxicológica de agrotóxicos da ANVISA e as fake news.** 2019. Food Safety Brazil. Disponível em: <<https://foodsafetybrazil.org/o-novo-marco-regulatorio-para-avaliacao-toxicologica-de-agrotoxicos-da-anvisa-e-as-fake-news/>>. Acesso em: 10 set. 2020.
- ANVISA. BRASIL. **Novo marco regulatório de agrotóxicos.** 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentes/agrotoxicos/novo-marco-regulatorio>>. Acesso em: 11 set. 2020.
- ASTM International, ASTM G154 - Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials.
- AWWA - American Water Works Association. **PE Pipe: design and installation.** Design and Installation. 2006. AWWA MANUAL M55. Disponível em: <<https://www.awwa.org/portals/0/files/publications/documents/m55lookinside.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2022.
- BINDA, G. *et al.* Physicochemical and biological ageing processes of (micro)plastics in the environment: a multi-tiered study on polyethylene. **Environmental Science and Pollution Research,** 22 ago. 2022.
- BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia.** São Paulo, SP: FFLCH - USP, 2017.
- BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 03, de 16 janeiro de 1992. Jan. 1992.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Agenda 21 Global**. 1992.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294, de 29 de julho de 2019**. Diário Oficial da União (DOU). p. 78 da Seção 1 de 31 de julho de 2019.

BRASIL. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, DF. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>.

BRASIL. **Exposição a agrotóxicos**: determinação dos valores de referência para colinesterase plasmática e eritrocitária. Brasília: Câmara dos Deputados, 2012. Disponível em: <<https://rbm.org.br/details/137/pt-BR/exposicao-a-agrotoxicos--determinacao-dos-valores-de-referencia-para-colinesterase-plasmatica-e-eritrocitaria>>. Acesso em: 23 ago. 2022.

BERGMANN, Melanie *et al.* High Quantities of Microplastic in Arctic Deep-Sea Sediments from the HAUSGARTEN Observatory. **Environmental Science & Technology**, Germany, v. 51, n. 19, p. 11000-11010, 11 set. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b03331>.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia (ed.). **Polymerization**. [S.L.]: Encyclopedia Britannica, 2020. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/polymerization>>. Acesso em: 30 set. 2022.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. **"Van der Waals forces"**. *Encyclopedia Britannica*, 16 Feb. 2023. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/van-der-Waals-forces>>. Acesso em 21 mar 2023.

BROWNE, M. A. *et al.* Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis* (L.). **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 5026–5031. 30 maio 2008.

CANEVAROLO Jr., SEBASTIÃO V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

CARNEIRO, F. F. O. *et al.* **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. São Paulo, SP: Expressão Popular, 2015.

CAVALIERE, Maria J. *et al.* Miotoxicidade por organofosforados. **Revista Saúde Pública**, São Paulo, v. 3, n. 30, p. 267-72, 8 fev. 1996. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rsp/a/56gb46BgVHYP84C947hMfsv/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em: 6 set. 2022.

CETESB. SÃO PAULO. **Emergências químicas: conceitos básicos de toxicologia**. [202?]. Governo de São Paulo. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/aspectos-gerais/toxicologia/conceitos-basicos-de-toxicologia/>>. Acesso em: 07 set. 2022.

COATS, A.; REDFERN, J. Thermogravimetric Analysis. A Review. **Analyst**. 1963, 88, 906–924. DOI: 10.1039/an9638800906.

COLE, Matthew *et al.* Microplastic Ingestion by Zooplankton. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 47, n. 12, p. 6646-6655, 6 jun. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es400663f>.

CORRALES, T.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; ALLEN, N.; FONTAN, E. Photooxidative and Thermal Degradation of Polyethylenes: Interrelationship by Chemiluminescence, Thermal Gravimetric Analysis and FTIR Data. **J. Photochem. Photobiol. A**. 2002, 147, 213–224. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00629-3

COUTINHO, Fernanda M. B. *et al.* Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, RJ, v. 13, n. 1, p. 1-13. 2013. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/po/a/vzPmcF9tLYGRPvK67CnWj9S/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em: 1 ago. 2022.

CRAWFORD, C. B., & QUINN, B. (2017). Plastic production, waste and legislation. **Microplastic Pollutants**. doi:10.1016/b978-0-12-809406-8.00003-7.

CRAWFORD, C. B., & QUINN, B. (2017). Microplastic identification techniques. **Microplastic Pollutants**, 219–267. doi:10.1016/b978-0-12-809406-8.00010-4

DMYTRIW, A. A. The microplastics menace: An emerging link to environment and health. **Sci Total Environ.**, v. 707:135558, 16 nov. 2019.

ECHER, E.; SOUZA, M. P. A Lei de Beer Aplicada na Atmosfera Terrestre. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 23, no. 3, setembro, 2001.

ECHEVERRI, G. J.; JARAMILLO, B. C.; SABATER, C. M.; CASTILLO, A. M. L. Cytotoxic and estrogenic activity of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol. Study of marine yeasts as potential toxicity indicators. *Ecotoxicology*, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 104-117. 2020. **Springer Science and Business Media LLC**. <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-020-02315-z>.

Bourraie, M.E.; Abdelghany, A. 2020. Sorption Features of Polyurethane Foam Functionalized with Salicylate for Chlorpyrifos: Equilibrium, Kinetic Models and Thermodynamic Studies. **Polymers** 12, v. 9: 2036. <https://doi.org/10.3390/polym12092036>

ERIKSEN, Marcus *et al.* Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. **Marine Pollution Bulletin**, Eastern North America, USA, v. 77, n. 1-2, p. 177-182, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>.

EVERTS, Sarah. The Nazi origins of deadly nerve gases: third reich chemists invented the devastating chemical weapons, but the nazis did not deploy them against the allies during World War II. **Chemical & Engineering News: C&EN**. [S.L], p. 1-11. 17 out. 2016. Disponível em: <<https://cen.acs.org/articles/94/i41/Nazi-origins-deadly-nerve-gases.html#content>>. Acesso em: 3 out. 2022.

FAGGIONI, Thaís. **O efeito do hábito de fumar sobre a atividade da enzima paraoxonase em uma população humana**. 2003. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saúde Pública,

Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz, Rio de Janeiro, RJ, 2003. Disponível em: <<https://teses.icict.fiocruz.br/pdf/faggionitm.pdf>>. Acesso em: 4 set. 2022.

FAIT, A. Introduction: General Structure of the Manual. **Toxicology**, v. 91, p. 1- 3, 1994.

FERNÁNDEZ, Beatriz *et al.* Comparative role of microplastics and microalgae as vectors for chlorpyrifos bioaccumulation and related physiological and immune effects in mussels. **Science of The Total Environment**, San Pedro del Pinatar, Spain, v. 807, n. 7, p. 150983, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150983>.

FERRACINI, V. L. **Agricultura e Meio Ambiente: Resíduos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agricultura-e-meio-ambiente/qualidade/residuos>>. Acesso em: 15 ago. 2022.

FRANGIPINI, M. J. O. **Estudo do Tensofissuramento em Geomenbranas de Polietileno de Alta Densidade Utilizados em Aterros de Resíduos. Dissertação de Mestrado**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, 2018.

GEWERT, B.; PLASSMANNA, M. M.; MACLEOD, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 9, 2015.

GONÇALVES, C. K. Pirólise e combustão de resíduos plásticos. 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOWARIKER, V. Polymer Science. 1ª. ed. Nova Deli: Nisha Enterprises, 2005. 586p.

GUO, X. *et al.* Sorption of Four Hydrophobic Organic Compounds by Three Chemically Distinct Polymers: Role of Chemical and Physical Composition. **Environ. Sci. Technol.**, v. 46, n. 13, p. 7252–7259, 5 maio 2012.

HUIMINYOU *et al.* Adsorption–desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 167, n. 112287, jun. 2021.

IBAMA. BRASIL. **Perfil ambiental: clorpirifós**. 2019. Lei nº 7.802/89 de 11/07/1989 e suas alterações; Decreto nº 4.074/02 de 04/01/2002 e Portaria nº 84/96 de 15/10/1996. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/agrotoxicos/perfis-ambientais/2019/Perfil%20Ambiental%20-%20Clorpirofs%20-%202002_10_2019.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2022.

IBGE. BRASIL. **Em julho, IBGE prevê safra recorde de 263,4 milhões de toneladas para 2022**. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/34626-em-julho-ibge-preve-safra-recorde-de-263-4-milhoes-de-toneladas-para-2022>>. Acesso em: 11 ago. 2022.

ISO 22866:2005 - Equipment for crop protection — Methods for field measurement of spray drift. Disponível em: <ISO 22866:2005(en), Equipment for crop protection — Methods for field measurement of spray drift>. Acesso em: 28 ago. 2022.

JANSEN, J.A.; Environmental Stress Cracking – The Plastic Killer. **Advanced Materials & Processes**, June, p. 50 – 3, 2004.

JIN, Y. *et al.* Polystyrene microplastics induce microbiota dysbiosis and inflammation in the gut of adult zebrafish. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 322–329, abr. 2018.

LIN, Shu-Kun. Agrochemicals: composition, production, toxicology, applications. edited by franz müller. **Molecules**, Basel, Switzerland, v. 5, n. 12, p. 712-713, 25 maio 2000. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/50500712>.

KIRCHHOFF, V. W. J. H. – 1995 - Ozônio e Radiação UV–B, Transtec Editorial, São José dos Campos, 149p.

MARQUES, Márjori Brenda Leite. **Bioindicadores de ambientes aquáticos contaminados pelo inseticida clorpirifós**. 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia, Unesp, Ilha Solteira, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/191534/marques_mbl_me_ilha.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em: 07 set. 2022.

MARTÍNEZ, Karla I.; GONZÁLEZ-MOTA, Rosario; SOTO-BERNAL, Juan José; ROSALES-CANDELAS, Iliana. Evaluation by IR spectroscopy of the degradation of different types of commercial polyethylene exposed to UV radiation and domestic compost in ambient conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, Mexico, v. 138, n. 14, p. 50158, 27 out. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.50158>.

MARTINS, G. A. S. Informações sobre manuseio e estocagem de polietilenos e polipropilenos. **Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A.** Agosto, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. A importância dos polímeros naturais. In: _____. A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2013. p 19-39

MATO, Y. *et al.* Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 2, p. 318–324, 8 dez. 2000.

MAO, R., LANG, M., YU, X., WU, R., YANG, X., GUO, X. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**. V. 393, n. 5. 122515. Jul. 2020.

MELLOR, D. C.; MOIR, A. B.; SCOTT, G. The effect of processing conditions on the u.v. stability of polyolefins. **European Polymer Journal**, v. 9, n. 3, p. 219–225, mar. 1973.

MENA, R. L. *et al.* Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 4, p. 959–968, 7 jul. 2020.

MENTEN, José Otávio; SANTOS, Lidia Cristina J (ed.). **Reclassificação toxicológica de pesticidas agrícolas**. 2020. Equipe Mais Soja. Disponível em: <<https://maissoja.com.br/reclassificacao-toxicologica-de-pesticidas-agricolas/>>. Acesso em: 07 set. 2020.

MULLER, W.; HDPE- Geomembranes in geotechnics. Springer, Berlin. 2007.

MYLLÄRI, V.; RUOKO, T.-P.; SYRJÄLÄ, S. A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 28, 3 abr. 2015.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em:<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.

NEVES, C. J. A. Resistência química de PE's a vários reagentes químicos. **Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A.** Agosto de 1999.

SASS, Jennifer. EPA Bans Chlorpyrifos on Food Crops. NRDC. New York. Abril de 2022. Disponível em: <<https://www.nrdc.org/bio/jennifer-sass/epa-bans-chlorpyrifos-food-crops>> Acesso em: 09 abr. 2023.

OLIVEIRA, Adão; HONÓRIO, Leandro; MATOS, Mayara; SOUZA, João. Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de clorpirifós em amostras aquosas empregando a microextração líquido-líquido dispersiva seguida por HPLC-UV. **Química Nova**, [S.L.], v. 1, n. 43, p. 9-15, jan. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170453>.

OLIVEIRA, A. G de. Remoção do agrotóxico organofosforado Clorpirifós usando processo oxidativo avançado. 2011. 81 f. : Dissertação (mestrado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

OTSU, T.; TANAKA, H.; WASAKI, H. Photodegradation of chloromethyl vinyl ketone polymer and copolymers with styrene and α -methylstyrene. **Polymer**, v. 20, n. 1, p. 55–58, jan. 1979.

PASCALL, M. A. *et al.* Uptake of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from an Aqueous Medium by Polyethylene, Polyvinyl Chloride, and Polystyrene Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 164–169, 13 dez. 2004.

PERKINS, W.G.; PORTER, R.S.; Review – Solid-state deformation of polyethylene and nylon and its effects on their structure and morphology. **Journal of Materials Science**, v.12, p.2355-2388, 1977

PICKETT, J. E. **Handbook of Environmental Degradation of Materials: Third Edition**. [s.l.] Elsevier. p. 163-164, 2018.

PROKIĆ, M. D. *et al.* Ecotoxicological effects of microplastics: Examination of biomarkers, current state and future perspectives. **Trends in Analytical Chemistry: TrAC**, v. 111, p. 37–46, fev. 2019.

QUEIROZ, L. G. et al. Microplásticos como vetor de metais em ecossistemas aquáticos de água doce. *Microplásticos nos ecossistemas: impactos e soluções*. 2022. São Paulo: Instituto de Biociências da USP, 2022.

RABELLO, Marcelo Silveira. *Estrutura e propriedades de polímeros* [livro eletrônico]. 1ed. Campina Grande, PB: Ed. do Autor, 2021. Disponível em: <https://www.marcelorabello.com/> Acesso em: 25 set. 2022

RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, A.; AGUILAR-FLORES, C; APARICIO-SAGUILÁN, A. Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate. *Dyna*, Colômbia, v. 86, n. 209, p. 198-205, 1 abr. 2019. Universidad Nacional de Colombia. <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v86n209.77513>.

RODRIGUES, Aline Cristina Ferreira. **Estudo de variações bioquímicas e morfológicas induzidas por pesticidas organofosforado e carbamato em tilápia (*Oreochromis niloticus*) e cascudo (*Pterygoplichthys anisitsi*), como biomarcadores de contaminação ambiental**. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biologia Animal, Universidade Estadual Paulista - Unesp, São José do Rio Preto: Sp, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/87594/rodrigues_acf_me_sjrp.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 set. 2022.

RUBIN, Andrey Ethan; Zucker, Ines. Interactions of microplastics and organic compounds in aquatic environments: A case study of augmented joint toxicity, *Chemosphere* (2021). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133212

SANTOS, Catarina Loureiro dos. **Determinação de pesticidas organofosforados em amostras biológicas por microextração em seringa empacotada e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa em tandem**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioquímica, Ciências, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Pt, 2014. Disponível em: <https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/5698/1/3806_7686.pdf>. Acesso em: 07 set. 2022.

SANTOS, J. C. dos. **Radiação ultravioleta: estudo dos índices de radiação conhecimento e prática de prevenção a exposição na região Ilhéus/Itabuna-Bahia**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. Ilhéus, BA. UESC, 2010

SILVA, A. L. O da. **Levantamento fenotípico da atividade da enzima paraxonase em populações expostas e não expostas a pesticidas organofosforados**. 2000. 77 f. Tese (Mestrado) - Curso de Ciências, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Fiocruz, Rio de Janeiro, 2000. Disponível em: <<https://teses.icict.fiocruz.br/pdf/silvaalom.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2022.

SINFRÔNIO, F. S. M. *et al.* Kinect of thermal degradation of low-density and highdensity polyethylebne by non-isothermal termogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 393–399, 2005.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 3, p. 561–584, mar. 2008.

SMEGAL, Deborah C. USA. U.S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs Health Effects Division - USEPA (org.). **Human health risk assessment: chlorpyrifos**. chlorpyrifos. p. 1 - 131. 2000. Disponível em: <https://archive.epa.gov/scipoly/sap/meetings/web/pdf/hed_ra.pdf>. Acesso em: 8 set. 2022.

SOBREIRA, A.E. **Agrotóxicos: o fatalismo químico em questão: estudo de caso de Boqueirão e Lagoa Seca**. Paraíba, PB. 2003. <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6712/1/arquivo6802_1.pdf> Acesso em: 23 set. 2022

TAGG, A. S. *et al.* Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 12, p. 6032–6040, 2015.

TAVARES, *et al.*; The effect of accelerated aging on the surface mechanical proprieties of polyethylene. **Polymer Degradacion and Stability**, v.81, p.367- 373, 2003.

TESTAI, Emanuela; BURATTI, Franca M.; CONSIGLIO, Emma di. Chlorpyrifos. **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**, Roma, Itália, v. 3, n. 1, p. 1505-1526. 2010. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-374367-1.00070-7>.

HUANG, Y.; ZHANG, W.; PANG, S.; CHEN, J.; BHATT, P.; MISHRA, S.; CHEN, S. Insights into the microbial degradation and catalytic mechanisms of chlorpyrifos. **Environmental Research**, v. 194, 110660, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110660>.

THOMPSON, J.M. Infrared Spectroscopy. **Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.**, p. 195. 2018.

TCHEGOYEN, Ma; RONCO, Ae; ALMADA, P; ABELANDO, M; MARINO, Dj. **Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Paraná basin**. Environmental Monitoring and Assessment, [S.L.], v. 189, n. 2, p. 1-12, 19 jan. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-017-5773-1>.

TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo. Dissertação de Mestrado**. Rio de Janeiro, RJ: Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC, 2007.

UNECE. United Nations. **Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)**: seventh revised edition. 7ed. 2017. New York and Geneva. Disponível em: <https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev07/English/ST_SG_AC10_30_Rev7e.pdf>. Acesso em: 10 set. 2022.

VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Degradação de Poliolefinas Utilizando Catalisadores Zeolíticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 17–21, 2004.

VASCONCELOS NETO, Joaquim Rodrigues de. **Estudo dos mecanismos de adsorção dos metais Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em microplástico de polietileno**. 2020. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

VIDAL, C. B. Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada. 2015. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

WANG, L. K.; HUNG, Y.; LO, H. H.; YAPIJAKIS, C. **Waste Treatment in the Process Industries**. Ed. CRC Press, Boca Raton, 2006.

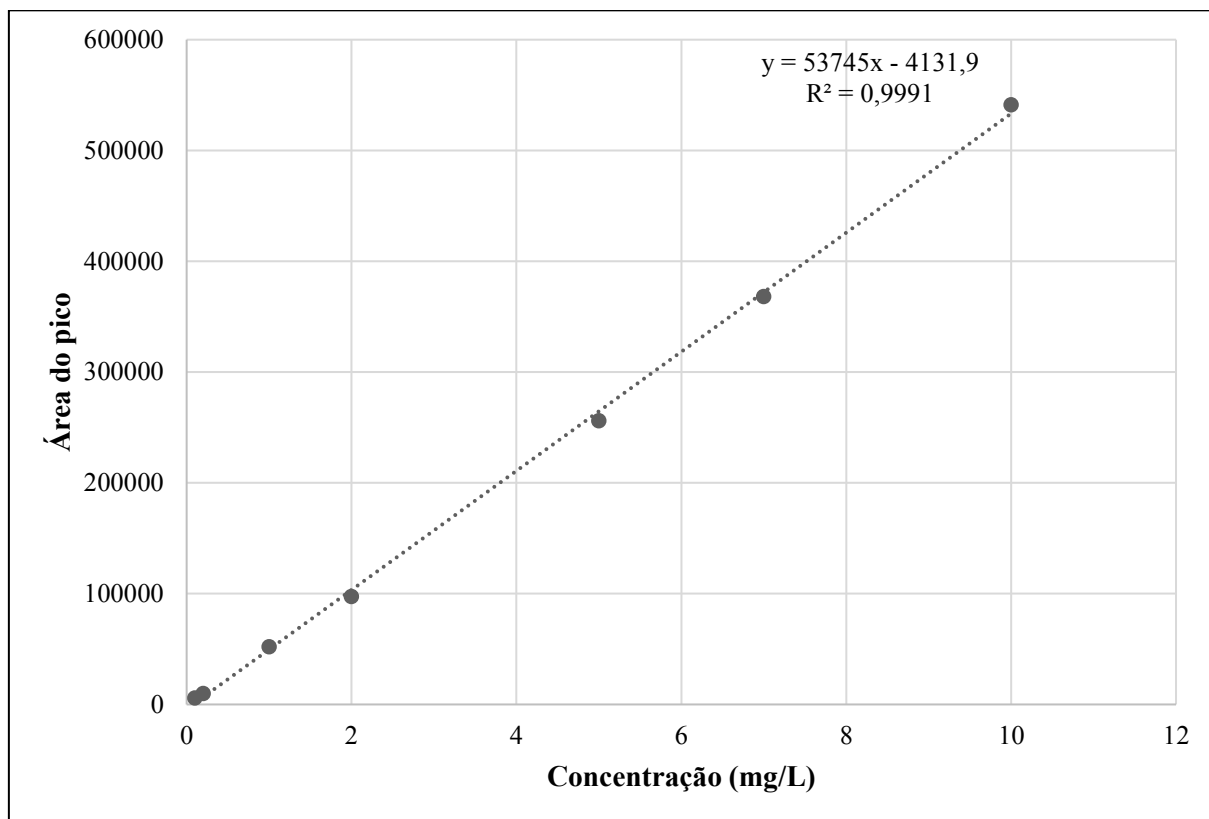
WARD, C. P. *et al.* Sunlight Converts Polystyrene to Carbon Dioxide and Dissolved Organic Carbon. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 6, n. 11, p. 669–674, 2019.

ZHA, F. *et al.* The aging behaviors and release of microplastics: A review. **Gondwana Research**, v. 108, p. 60–71. 2022.

YAO, S.; CAO, H.; ARP H. P. H.; LI, J.; BIAN Y.; XIE, Z.; CHERUBINI, F.; JIANG, X.; SONG, Y.; The role of crystallinity and particle morphology on the sorption of dibutyl phthalate on polyethylene microplastics: Implications for the behavior of phthalate plastic additives. **Environmental Pollution**. v. 283, n. 15. 117393, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117393>

ZHANG, X.; SANTONJA-BLASCO, L.; WAGENER, K. B.; BOZ, E.; Tasaki, M., Tashiro, K.; ALAMO, G. R. Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Characterization of Dimorphic Crystalline Structures of Polyethylenes with Halogens Placed at Equal Distance along the Backbone. **The Journal of Physical Chemistry B** (2017). 121 (43), 10166-10179. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08877

APÊNDICE A – Curva Analítica com Valores Médios (N=3) do Clorpirifós em MeOH:Água (1:1)



ANEXO A – Dados De Cristalinidade do Padrão de Polietileno obtido através do X'Pert X'Score

Name and formula

Reference code: 00-054-1981

Compound name: Polyethylene
 PDF index name: Polyethylene

Empirical formula: C_2H_4
 Chemical formula: $(C_2H_4)_n$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: C2/m

Space group number: 12

a (Å): 8,0850
 b (Å): 2,5440
 c (Å): 4,8080
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 108,6400
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm³): 93,70

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Organic
 Polymer

Quality: Low precision (O)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
 Modification Date: 01/01/1970
 Sample Preparation: Hot-extruded or hot-rolled linear polyethylene (from Frank Maine Consulting) was placed in a diamond mortar and was struck once perpendicular to the smallest dimension or a 2x4x20 mm³ sample, reducing that dimension by 40%

Analysis: Analysis by WAXS, 23.5% monoclinic, 42.7% orthorhombic phase mixture. 1 Orthorhombic phase.

References

Primary reference: Russell, K., Hunter, B., Heyding, R., *Polymer*, **38**, 1409, (1997)

Peak list

N°	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,56371	19,435	30,0
2				4,13298	21,483	100,0
3	2	0	0	3,83873	23,152	18,0
4				3,72311	23,881	35,0
5	-2	0	1	3,54638	25,090	8,0
6				2,97756	29,986	1,0
7	2	0	1	2,55797	35,052	2,0
8				2,47607	36,251	5,0
9	-1	1	1	2,21419	40,717	3,0
10	1	1	1	2,06012	43,914	2,0
11	-4	0	1	2,01107	45,043	1,0
12	4	0	0	1,91677	47,391	1,0
13				1,85648	49,029	1,0

Stick Pattern

