



VI-854 - EFEITO DA FOTODEGRADAÇÃO DO MICROPLÁSTICO POLIETILENO NA ADSORÇÃO DO PESTICIDA CLORPIRIFÓS

Giuliana Buzelli Santana⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitária pelo Centro Universitário UniFanor. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Juliene Tomé Oliveira⁽²⁾

Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre e Doutoranda em Química Analítica pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Diego de Quadros Melo⁽³⁾

Químico pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Mestre e Doutor em Química Analítica pela Universidade Federal do Ceará (UFC) e Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano (IFSertão)

Lucila Adriani de Almeida Coral⁽¹⁾

Graduada em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Mestre e Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Carla Bastos Vidal⁽¹⁾

Graduada em Processos Químicos pela Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Endereço⁽¹⁾: Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Rua Deputado Heitor Alencar Furtado 5000, Cidade Industrial, 81280-340 - Curitiba, PR - Brasil - e-mail: <u>cvidal@utfpr.edu.br</u>

Endereço⁽²⁾: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano (IFSertão) Campus Petrolina zona rural, PE 647, Km 22, PISNC N - 4, 56302-970, Petrolina, PE - Brasil

Endereço⁽³⁾: Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Pici, 60451970 - Fortaleza, CE – Brasil.

RESUMO

A presença de microplásticos no ambiente aquático é uma preocupação crescente, visto que várias espécies aquáticas podem ingerir esses materiais e estes se acumularem na cadeia trófica. Outra preocupação é avaliar a capacidade dos microplásticos em causar contaminação no ambiente aquático pelo transporte de contaminantes orgânicos. Nesse sentido, o presente estudo busca investigar o efeito da fotodegradação (envelhecimento) do microplástico polietileno sob radiação ultravioleta (UV), em diferentes tempos de exposição, nas propriedades do material e sua interação com o pesticida clorpirifós, e, assim, avaliar o potencial desse plástico em concentrar e transportar contaminantes orgânicos no ambiente aquático. Amostras do microplástico polietileno foram expostas à radiação ultravioleta em câmaras contendo lâmpadas UV-B em diferentes tempos de exposição (1h, 4h, 6h, 8h e 30h), tendo-se monitorado as características morfológicas e físico-químicas dos materiais após exposição pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os dados de FTIR foram utilizados para cálculos da razão carbonila (C=O). Os materiais fotoenvelhecidos foram utilizados em testes de adsorção do pesticida clorpirifós, de forma a determinar possíveis alterações na capacidade adsortiva do material em virtude do tempo de exposição à radiação UV-B. Os resultados de caracterização por FTIR indicaram mudanças estruturais do polietileno após exposição ao UV-B, pelo incremento de grupamentos contendo oxigênio, referente ao grupamento carbonila, cuja razão foi proporcional ao tempo de exposição. As análises de MEV indicaram aumento de rugosidade e aparecimento de poros nos polietilenos envelhecidos. Os testes de adsorção revelaram que os microplásticos 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 obtidos, considera-se que os MPs quando expostos às intemperes ambientais tem suas propriedades físicas, químicas e morfológicas alteradas, tornandose um material com maior capacidade em reter outros contaminantes do meio aquático, agindo, portanto, como agente de transporte desses poluentes.





PALAVRAS-CHAVE: Polímeros Semi-cristalinos; Capacidade de adsorção; Radiação UV-B; Fotoenvelhecimento; Índice carbonila.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a contaminação por plásticos, e, em especial, os microplásticos (MPs), partículas com tamanho menor que 5 mm, tornou-se uma das principais preocupações ambientais, devido à sua natureza persistente e aos riscos associados ao meio ambiente e à saúde humana. A fonte desses MPs pode ser de plásticos originalmente sintetizados em escala micrométrica para aplicações específicas (MPs primários) ou de resíduos plásticos 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. Além disso, estudos relatam a capacidade de alguns MPs adsorverem contaminantes aquáticos, tais como fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas (herbicidas, acaricidas, inseticidas e outros) e hormônios (Jin et al., 2018; You et al., 2020). Quando esses poluentes são adsorvidos na superfície dos MPs e estes são ingeridos, os poluentes 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 (Guo et al., 2012). O Polietileno (PE) é um dos plásticos mais utilizados na sociedade e é 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; Dmytriw, 2020; You et al., 2020).

A estrutura do PE é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura plana na fase cristalina obedece a conformação *zig-zag*, sendo constituída pela repetição do monômero $-(CH_2)_n$ - e finalizada com grupos CH₃. 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. Os polímeros de poliolefinas, como o PE, são macromoléculas formadas pela polimerização de unidades de monômeros de olefinas. Também conhecidas como termoplásticos de commodities, elas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos e cerca de 65% da demanda brasileira, possuem uma boa estabilidade química e a temperaturas inferiores a 60 °C são praticamente insolúveis, sendo consideradas hidrofóbicas. Não são atacadas nem por ácidos (sais oxidantes) ou por bases, e, nem soluções salinas (Torres, 2007).

Tal como a maioria dos produtos naturais e de plásticos, o PE pode sofrer deterioração se permanecer muito tempo exposto às intempéries, tais como abrasão física, oxidação química, intemperismo e radiação ultravioleta, o que leva a alterações de suas propriedades morfológicas, químicas e estruturais (You et al., 2020). Dessa forma, essas mudanças acabam afetando os mecanismos de adsorção possíveis, sendo essencial estudar o efeito da degradação do MPs na sua capacidade de adsorção de outros contaminantes aquáticos (Wu et al., 2020).

Devido ao menor nível de luz solar e radiação térmica, a eficiência dos processos naturais de envelhecimento de MPs são baixas. O processo de envelhecimento rápido pode ser 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). O processo de envelhecimento 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).

Uma outra classe contaminante do meio ambiente que merece atenção são os agrotóxicos. 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 afinidade quando se encontram dispersos ou solubilizados no meio (Liu et al. 2020).

Com base no exposto, estudos que investigam o efeito da fotodegradação (envelhecimento) do microplástico PE sob radiação UV, 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.

MATERIAIS E MÉTODOS

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. O padrão analítico do pesticida utilizado nos experimentos de adsorção foi o organofosforado clorpirifós, marca Sigma-Aldrich®.

O PE *in natura* foi irradiado em câmera de envelhecimento acelerado (COMEXIM, São Paulo) com 8 lâmpadas fluorescentes UV-B 40-W (ASTM G154) (Figura 1). Durante o processo de envelhecimento, 10 g de microplásticos foram dispostos em 5 (cinco) placas de petri com distância de aproximadamente 30 cm das lâmpadas, durante tempo de exposição de 1h, 4h, 6h, 8h e 30h. A partir desses tempos de exposição, foram realizadas análises de caracterização dos materiais obtidos, assim como do material *in natura*.



Figura 1: Câmera de envelhecimento equipadas com lâmpadas fluorescente UV-B.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obter fotomicrografias da estrutura física superficial dos PE antes e após envelhecimento, em diversas lentes de amplitude. Além disso, as análises de Espectroscopia por energia dispersiva (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.

Uma das técnicas analíticas mais comuns para monitorar reações de oxidação em materiais, como o 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 1.850 – 1.650 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 FTIR. 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). Cada amostra foi misturada com brometo de potássio (KBr) e prensada antes da determinação. 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 1.850 e 1.650 cm⁻¹, e da banda referente ao grupamento simétrico CH₂, 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):

 $IC = rac{ ext{ Årea da da banda 1700 } cm^{-1}}{ ext{ Årea da banda 2920 } cm^{-1}}$

A fim de avaliar o efeito do envelhecimento na capacidade adsortiva do MP PE para poluentes orgânicos, foram realizados estudos de adsorção em batelada tendo o clorpirifós como analito de interesse. Os testes foram realizados nas seguintes condições: dosagem de 0,2 g L⁻¹ do PE (*in natura* ou fotoenvelhecido), pesando 0,01 g de material, o qual foi adicionado em frasco de vidro com capacidade de 125 mL, contendo 50 mL de solução sintética de clorpirifós (1:1 MeOH: água) na concentração de 10 mg L⁻¹. Os frascos contendo as amostras foram mantidos sob agitação em incubadora rotatória a temperatura de 25 °C, durante 24 horas a 250 rpm. Após 24 horas, as amostras foram filtradas em filtros de politetrafluoretileno (PTFE) 0,25 μ m de tamanho de poros e o filtrado foi analisado em cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC/DAD). A capacidade de adsorção (Q) foi calculada utilizando a Equação 2.

$$Q = \frac{V * (C_o - C_e)}{w}$$

onde: Q é a quantidade de pesticida adsorvida em mg por g de adsorvente; V é o volume da solução (L); C_o 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).

A identificação e quantificação do clorpirifós presente nas amostras filtradas após adsorção foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) 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 μ m), com eluição isocrática (Metanol/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 μ L. A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Traços (LAT) do departamento de Físico-Química e Química Analítica da Universidade Federal do Ceará.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se observar a partir das Figura 2 o espectro de absorção no infravermelho do MP in natura.







Figura 2: Espectro de absorção na região do infravermelho do PE in natura estudado.

Observa-se pelos espectros dos PE *in natura* 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 CH₂ e CH₃. Esta absorção ocorre normalmente entre 2916 e 2936 cm⁻¹. Logo à direita, 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 cm⁻¹. A banda de 1466 cm⁻¹ descreve o desdobramento angular do grupo CH₂ (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 CH₂ 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 (CH₂) - (Ramírez-Hernández et al., 2019).

Para os MPs envelhecidos (Figura 3), bandas levemente mais intensas próximas ao comprimento de onda de 1720 cm⁻¹, correspondente aos grupamentos carbonilas (C=O), foram observados, 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).







Figura 3: Espectros de absorção na região do infravermelho dos PEs envelhecidos com UV-B em diferentes tempos de exposição.

No presente estudo, o IC foi calculado a partir da integração das bandas referentes aos grupamentos carbonilas (1720 cm⁻¹) e CH₂ 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.

Os valores de IC dos microplásticos polietileno envelhecidos aumentaram de 0,006 (PE *in natura*) para 0,014 (PE 1h); 0,020 (PE 4h); 0,021 (PE - 6h); 0,034 (PE - 8h), e 0,027 (PE - 30h) (Figura 4).



Figura 4: Índice carbonila dos materiais submetidos à fotodegradação





Foi possível observar aumento no valor do IC com o aumento da exposição à radiação UV-B, com exceção do PE-30h, em que se observou uma redução de 20,6% do IC quando comparado com PE-8h. Alguns estudos reportam que quando submetidos à ação prolongada da radiação, os materiais plásticos podem sofrer um intemperismo não homogêneo característico das superfícies plásticas, o que faz com que ocorram descamações em sua superfície, dando origem à novas camadas menos degradadas (Fernandez-Gonzalez et al., 2021).

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

Figura 5 mostra as fotografias digitais dos MPs de PE antes e após os diferentes tempos de exposição à radiação UV-B.



Figura 5: Fotografias digitais dos MPs de PE antes e após os diferentes tempos de exposição à radiação UV-B.

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 material, após envelhecimento. Os autores relatam que, dependendo do tipo de radiação utilizada para o envelhecimento dos MPs, é possível observar mudanças morfológicas visuais, principalmente, alteração da coloração natural do MPs. 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 nos MPs mais intensas quando comparadas com as radiações UV-B, como a utilizada no presente trabalho.

A morfologia dos microplásticos PE original e envelhecido, no presente trabalho, estão ilustradas na Figuras 6 e 7.





PE – In natura





PE - 1h



PE-4h



Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 1000x e 5000x dos MPs de PE *in natura* e após os tempos de exposição à radiação UV-B (1h e 4h).





PE-6h



PE-8h



PE - 30h



Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 1000x e 5000x dos MPs de PE in natura e após os tempos de exposição à radiação UV-B (6h, 8h e 30h).

As amostras original e envelhecida, após 1 hora de exposição, apresentaram superfície lisa, enquanto os MPs PE envelhecidos após irradiação de 4, 6, 8 e 30 horas apresentaram aumento da rugosidade e aparecimento de cavidades, com diâmetros variando entre 100 e 300 μ m² implicando em degradação superficial desse material,





corroborando com os resultados obtidos na análise FTIR, o que confirma o aumento da fragilização da estrutura do polímero (You et al., 2020; Binda et al., 2022).

De acordo com Binda et al. (2022), o tratamento com radiação UV em câmara fechada, simulando o ar atmosférico, levou à formação de pequenos orifícios (da ordem de 100 nm) na superfície do polímero. O aumento da rugosidade e aparecimento dessas cavidades pode aumentar a área superficial e volume de poros, impactando diretamente na capacidade de adsorção desses materiais. Amostras envelhecidas/estressadas tornam-se mais frágeis devido a provável redução de massa molar média (a ser confirmada pelos estudos de densidade) causada pelo processo de degradação e pela quebra de cadeias laterais, formando radicais livres que 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 em que se encontram, também podem potencializar ou reduzir esse efeito. Ambientes ácidos e alcalinos oxidantes determinam formação de diferentes grupos funcionais de superfície, afetando a rugosidade plástica e a degradação física (Frangipini, 2018; You et al., 2020; Binda et al., 2022).

Binda et al. (2022), ainda em sua pesquisa de envelhecimento de MPs do tipo 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 H_2O_2 . De acordo com autores, os PEs expostos apenas a radiação UV e ar tiveram sua morfologia alterada com presença de cavidades no material e aumento de rugosidade, assim como no presente estudo.

Mao et al. (2020) investigaram a adsorção de metais pesados em *pellets* de Poliestireno (PS) por exposição a radiações UV e 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.

É possível destacar a presença de formas esféricas observadas nas micrografias dos materiais. Entretanto, observa-se a ausência de uma forma regular ou de um arranjo tridimensional bem definido, fato que já era esperado para a amostra de PE devido se tratar de 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. Resultado similar foi obtido nos estudos de Vasconcelos Neto (2020) e Yao et al. (2021), os quais também trabalharam com adsorção em microesferas de PE.

A análise qualitativa de EDS também foi realizada para identificar a presença de elementos químicos (%) nas amostras de PE antes e após envelhecimento, como apresentado na Tabela 1.

(EDS) nas amostras de PE antes e após envelhecimento.						
Elemento	PE	PE-1h	PE-4h	PE-6h	PE-8h	PE-30h
С	100,00	98,17	97,81	97,46	97,40	97,12
0	0.00	1.83	2.19	2.54	2.60	2.88

Tabela 1: Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva(EDS) nas amostras de PE antes e após envelhecimento.

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

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 8.







Figura 8: Valores médios da capacidade de adsorção dos MPs antes e após envelhecimento.

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). Foi observado uma pequena redução na capacidade de adsorção para o PE fotoenvelhecido por 30h (7,87±0,18) o que pode ser atribuído, possivelmente, a baixa presença de grupamentos contendo oxigênio, confirmado pelas análises de FTIR e índice carbonila quando comparado aos outros MPs envelhecidos em diferentes tempos de exposição ao UV-B.

À medida em que o MP foi sendo exposto a fotodegradação pela luz UV-B, houve aumento na rugosidade e porosidade do material, confirmado pela análise de MEV, o que afetou positivamente na capacidade de adsorção desses materiais. Essa exposição pode resultar em uma redução da massa molar e dar origem à cadeias adjacentes, já que houve um aumento no espectro de absorção no infravermelho correspondente as espécies -(CH₃)- entre 1400 e 1250 cm⁻¹, indicando a existência de um pequeno grupo de unidades repetidas de "cadeias laterais"; cadeias alquil curtas cuja estrutura inclui -(CH₂)₅- (CH₃).

O PE é um plástico hidrofóbico constituído da repetição do monômero –(CH₂)n– e finalizada com grupos CH₃. Essa configuração propicia a interação com compostos apolares, tais como o clorpirifós, explicando os valores de capacidade de adsorção expressivos encontrados para o PE *in natura*. Além disso, o PE, por ser um polímero semicristalino, possui regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura, apresentando cadeias químicas estruturais mais próximas e com menores regiões livres, e cadeias químicas com fraca compactação e, portanto, maiores espaços livres em sua superfície, respectivamente.

O aumento na capacidade de adsorção dos materiais envelhecidos se dá devido as alterações morfológicas e químicas do material após a irradiação UV-B, conforme observado nas análises de MEV e FTIR, uma vez que a irradiação UV alterou substancialmente a área de superfície dos MPs, o que ocasionou fraturas e fragilizações na estrutura, consequentemente aumentando o volume total de poros e áreas de superfície. Efeito similar foi encontrado por Yuan et al. (2021).

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 sorção. Estudos relatam uma redução da cristalinidade de PE quando submetidos à irradiação UV, devido à degradação das cadeias de polietileno, resultando em peso molecular reduzido e aumento da hidrofilicidade, aumento da razão carbonila,





ocasionada pelo incremento dos grupamentos contendo oxigênio, como também observado no presente trabalho (Alvarez-Zeferino et al., 2020; ter Halle et al., 2017).

Yao et al. (2021) estudaram o efeito da morfologia e cristalinidade de materiais de polietilenos, entre eles a microesferas de PE, na capacidade de adsorção desses materiais utilizando dibutil ftalato como adsorvato. Os autores obtiveram valores de capacidade de adsorção variando entre 0,6 e 1,0 mg g^{-1} , determinando 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 luz de xenônio, de 0,63 mg g^{-1} para 8,12 mg g^{-1} utilizando o corante azul de metileno como adsorvato.

No presente estudo, o aumento da razão carbonila (C=O) pode ter favorecido o efeito sinérgico das interações hidrofóbicas e eletrostáticas, as quais podem ser atribuídas aos grupamentos δ^+ da molécula do clorpirifós (Figura 9) com grupamentos (C=O) dos materiais fotodegradados.



Figura 9: Estrutura química (a) e potencial eletrostático (b) da molécula de clorpirifós.

CONCLUSÕES

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. Consequentemente, os valores de índice carbonila também foram maiores para os MPs submetidos aos maiores tempos de exposição a irradiação, com exceção do polímero exposto a 30 horas de radiação.

As análises de MEV mostraram um aumento de rugosidade e aparecimento de poros nos polietilenos envelhecidos na superfície dos materiais. No entanto, o microplástico exposto a 30h apresentou um comportamento diferente, sendo possível que a cristalinidade de sua estrutura possa ter resultado no aumento da rugosidade acelerando sua fragilização, sendo possível, também, que tenha havido mudanças intermoleculares ou, ainda, um incremento de cadeias adjacentes.

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, indicando que esses microplásticos no meio ambiente podem ter seus efeitos tóxicos aumentados quando expostos a intempéries do meio.





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. BINDA, J. et al. Physicochemical and biological ageing processes of (micro)plastics in the environment: a multi-tiered study on polyethylene. Environmental Science and Pollution Research, v.22, 2022.
- 2. DMYTRIW, A. A. The microplastics menace: An emerging link to environment and health. Sci Total Environ., v. 707:135558.
- 3. 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, 2012.
- FERNÁNDEZ, Beatriz et al. Comparative role of microplastics and microalgae as vectors for chlorpyrifos bioacumulation 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.
- 5. 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.
- 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.
- 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.
- 8. 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.
- RÁMÍREZ-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.
- 10. RUBIN, A E.; AZUCKER, I. Interactions of microplastics and organic compounds in aquatic environments: A case study of augmented joint toxicity. Chemosphere, v.289, p. 133212, 2022.
- 11. 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.
- 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.
- 13. 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, 10 out. 2019.
- 14. WU J. et al. Effects of polymer aging on sorption of 2,20,4,40-tetrabromodiphenylether by polystyrene microplastics. Chemosphere v. 253, p.126706, 2020.
- 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
- 16. YOU, H et al. Adsorption-desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments. Marine Pollution Bulletin 167 (2021) 112287.
- 17. ZHA, F. et al. The aging behaviors and release of microplastics: A review. Gondwana Research, v. 108, p. 60–71, ago. 2022.