



## Adsorção do pesticida clorpirifós em microplástico polietileno fotodegradado

### Adsorption of chlorpyrifos pesticide on polyethylene microplastic photoaged

Gabriela Zolet Diaz<sup>1</sup>, Eric Maciel da Silva<sup>2</sup>, Kelven Gabriel Azevedo da Conceição<sup>3</sup>,  
Giuliana Buzelli Santana<sup>4</sup>, Carla Bastos Vidal<sup>5</sup>

#### RESUMO

Os plásticos são conhecidos pelas suas diversas aplicações como, embalagens, roupas, filmes, produtos de limpeza e de higiene pessoal, entre outras. Quando descartados de forma inadequada podem vir a contaminar todo o ecossistema. Os microplásticos (MPs) compreendem a fração dos plásticos que se encontram nos tamanhos de 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm e são considerados uma ameaça crescente, devido sua capacidade em reter outros contaminantes do meio, tais como pesticidas, agindo como vetor de contaminação. O presente trabalho avaliou o efeito da adsorção do pesticida clorpirifós (CF) no microplástico polietileno pristino e envelhecido através de processo fotodegradação acelerada em câmara contendo lâmpadas fluorescentes UV-B. As mudanças morfológicas e químicas nos MPs antes e após a degradação foram monitoradas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Foram realizados testes de adsorção, em pH 7,0, com concentração inicial de CF 10 mg/L, e dosagem de 0,2 g/L do MPs, as concentrações de CF antes e após testes de adsorção foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE/DAD). Os resultados revelaram que MPs tiveram suas estruturas químicas e morfológicas alteradas quando submetidos a fotodegradação, foram observados aumento de cavidade e rugosidade na superfície do material, assim como redução do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos MPs, tais mudanças conferiram maior capacidade desse material em adsorver o contaminante CP, agindo como vetor de contaminação para esse composto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Contaminante ambiental, fotoenvelhecimento, organofosforado, plástico semi-cristalino, vetor de contaminação

#### ABSTRACT

Plastics are known for their various applications, such as packaging, clothing, films, cleaning products, and personal hygiene items, among others. When improperly disposed of, they can potentially contaminate the entire ecosystem. Microplastics (MPs) constitute the fraction of plastics ranging in size from 1  $\mu\text{m}$  to 5 mm and are considered a growing threat due to their ability to retain other environmental contaminants, such as pesticides, acting as vectors of contamination. This study assessed the effect of the adsorption of the pesticide chlorpyrifos (CF) on pristine and aged polyethylene microplastics through accelerated photodegradation in a chamber containing UV-B fluorescent lamps. Morphological and chemical changes in the MPs before and after degradation were monitored using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and zero point of charge ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) techniques. Adsorption tests were conducted at pH 7.0 with an initial CF concentration of 10 mg/L and a 0.2 g/L dose of MPs. CF concentrations before and after adsorption tests were determined by high-performance liquid

<sup>1</sup> Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: [gabrieladiaz@alunos.utfpr.edu.br](mailto:gabrieladiaz@alunos.utfpr.edu.br). ID Lattes: 8501631787527475.

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: [ericmaciel@alunos.utfpr.edu.br](mailto:ericmaciel@alunos.utfpr.edu.br). ID Lattes: 2744142683567492.

<sup>3</sup> Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: [kelvengabriel@alunos.utfpr.edu.br](mailto:kelvengabriel@alunos.utfpr.edu.br). ID Lattes: 8867063417515904

<sup>4</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: [giu.buzelli@gmail.com](mailto:giu.buzelli@gmail.com). ID Lattes: 4608333268885954.

<sup>5</sup> Docente no Departamento de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: [cvidal@utfpr.edu.br](mailto:cvidal@utfpr.edu.br). ID Lattes: 5017545423319001.



chromatography (HPLC/DAD). The results revealed that MPs had their chemical and morphological structures altered when subjected to photodegradation. An increase in cavity and surface roughness of the material was observed, along with a reduction in the  $pH_{PCZ}$  of the MPs. These changes enhanced the material's capacity to adsorb the CP contaminant, acting as a contamination vector for this compound.

**KEYWORDS:** Contaminante ambiental, fotoenvelhecimento, organofosforado, plástico semi-cristalino, vetor de contaminação

## INTRODUÇÃO

O polietileno faz parte dos termoplásticos, sendo parcialmente cristalino, flexível e é amplamente utilizado, podendo ser encontrado em grande variedade de produtos, tais como embalagens e roupas, sendo um dos plásticos mais utilizados do mundo (SCREMIN, 2022). Apesar do seu amplo uso, o descarte desses materiais muitas vezes ocorre de forma inadequada transformando-os em poluentes ambientais, como, os microplásticos (MPs).

Os impactos dos MPs no meio ambiente são grandes podendo prejudicar todo o ecossistema. Esses materiais podem ser classificados como primários ou secundários, de acordo com sua origem. Os primários são aqueles produzidos já como microplásticos, tem escala entre 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm, estes são frequentemente utilizados na produção de cosméticos e produtos de higiene pessoal, podem também ser utilizados na indústria farmacêutica. Os secundários são os resultantes da fragmentação de plásticos maiores como, por exemplo, uma sacola plástica, que quando exposta as intempéries do ambiente é degradada a tamanhos menores. Os plásticos, de forma geral, causam lesões ou morte de organismos marinhos, danos ao ambiente e efeitos na saúde humana e na economia, além disso, também podem atuar como vetores para produtos químicos e/ou contaminantes ambientais (AGAMATHU et al., 2019).

Os microplásticos, que já são poluentes ambientais, podem ter seu potencial poluidor aumentado quando associados a outros contaminantes do meio, essa associação pode ocorrer por um processo de adsorção. Nesse processo os poluentes, como o clorpirifós, se fixam a superfície do MPs, levando o material a se comportar como um vetor. Portanto, o presente estudo visa compreender essa dinâmica entre o microplástico polietileno e a adsorção do pesticida, para entender como esse MPs se comporta quando em contato com o poluente, e como essa fotodegradação influencia no processo de adsorção.

## METODOLOGIA

O microplástico polietileno foi adquirido comercialmente na faixa granulométrica entre 200 e 100  $\mu\text{m}$  e passou pelo processo de fotodegradação, onde foram dispostos cerca de 10 g de polietileno em placas de petri as quais foram levadas a uma câmara (COMEXIM, São Paulo) contendo 8 lâmpadas fluorescentes UV-B 40-W (ASTM G154), nos tempos 1h, 4h, 6h e 8h. A caracterização da superfície foi feita através do potencial de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), a fim de determinar o potencial eletrostático de superfície, e a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que nos fornece dados acerca da morfologia do material.

O  $pH_{PCZ}$  foi determinado utilizando o método adaptado de HERATH et al. 2021, onde 0,05 g de polietileno foi disperso em 25 mL de uma solução de cloreto de potássio (KCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, os pH foram ajustados de 2 a 10 com auxílio de um pHmetro. O pH



inicial ( $pH_i$ ) foi ajustado utilizando soluções de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e após 24h, mediram-se os pH final ( $pH_f$ ). A diferença entre o  $pH_f$  e o  $pH_i$  foi plotado vs o  $pH_i$ .

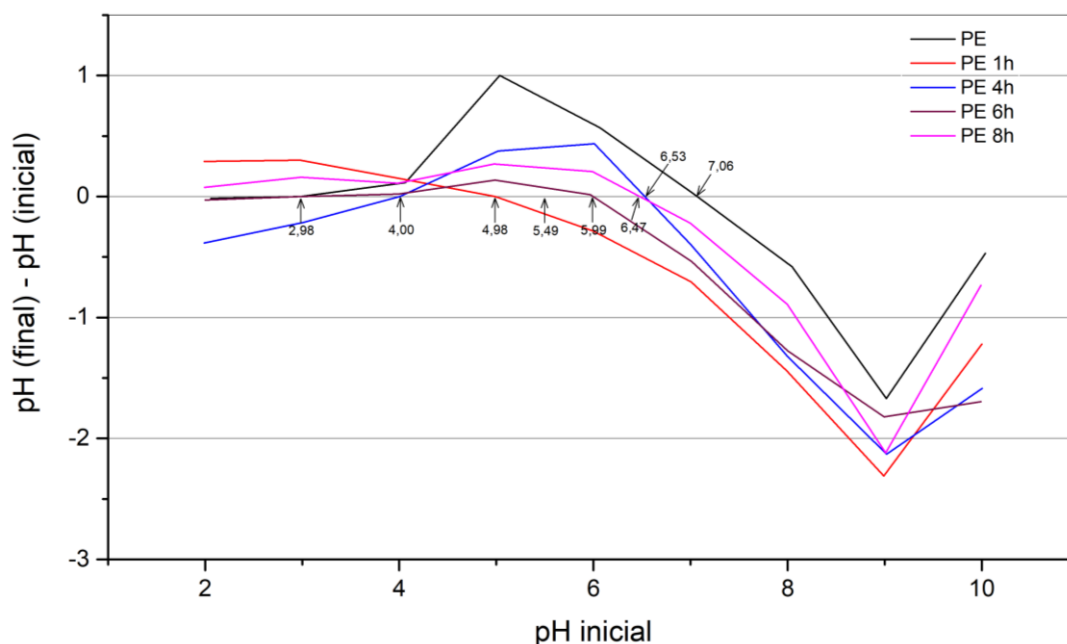
Os testes de adsorção foram realizados em batelada, com uma dosagem de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  de PE, pesou-se  $0,01 \text{ g}$  de material, e adicionou-se em erlenmeyers de  $125 \text{ mL}$  contendo  $50 \text{ mL}$  de solução de clorpirifós ( $1:1 \text{ MeOH}:\text{Água}$ ) na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Os frascos foram agitados em incubadora rotatória a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 horas a  $250 \text{ rpm}$ . Após 24 horas, as amostras foram filtradas em filtros PTFE  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$  e o filtrado foi analisado no HPLC.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 estão apresentados os valores de  $pH_{PCZ}$  de cada amostra, 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.

Como os testes de adsorção foram realizados em pH neutro, o resultado nos indica que todos os MPs, exceto o natural, possuem, carga superficial negativa, provavelmente devido ao incremento de grupamentos contendo oxigênio, após processo de fotodegradação.

Figura 1 –  $pH_{PCZ}$

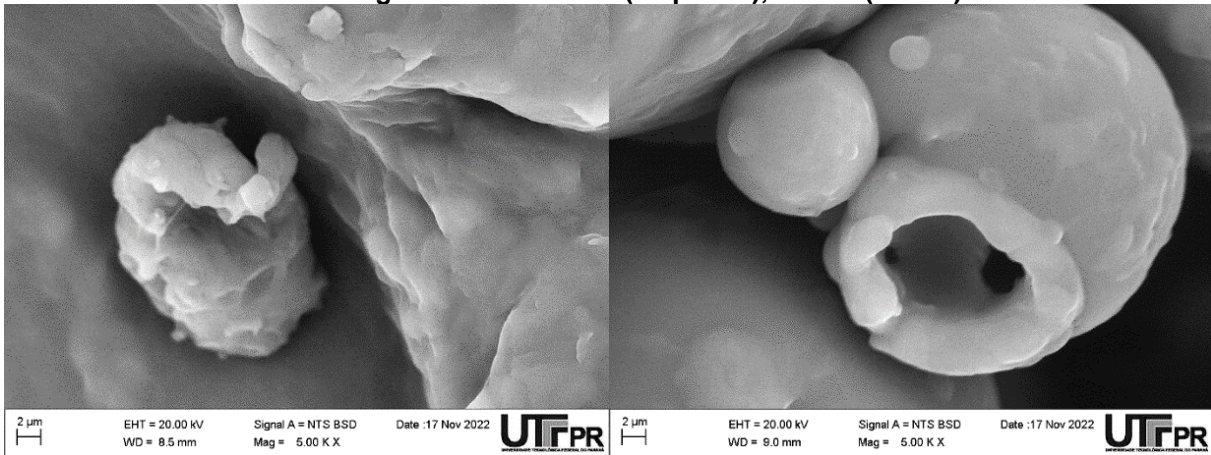


Fonte: Os autores.

A morfologia do material antes e após passar pelo processo de fotodegradação foi obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as análises de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) permitiram estimar a composição química da superfície desse material.

Na figura 2 é possível observar que a MEV revelou o aparecimento de cavidades e rugosidades no material após fotodegradação. Essas estruturas podem favorecer o processo de adsorção, pois aumentam a superfície de contato do material.

Figura 2 – PE natural (esquerda), PE 8 h (direita)



Fonte: Os autores.

Tabela 1– Resultados de EDS dos materiais estudados

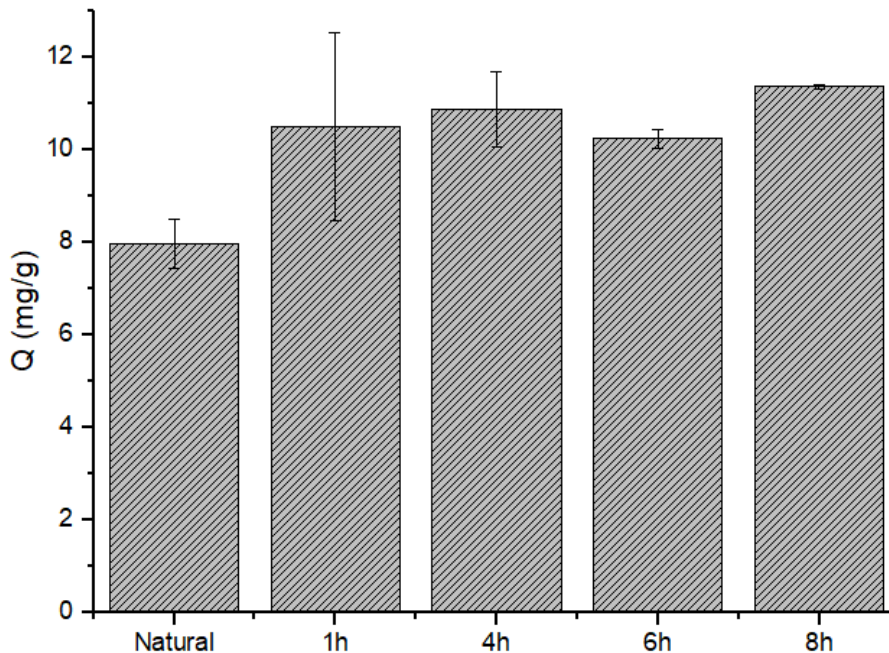
	PE natural	PE 1h	PE 4h	PE 6h	PE 8h
<b>C (%)</b>	100,0	98,17	97,81	97,46	97,40
<b>O (%)</b>	0,00	1,83	2,19	2,47	2,60

Fonte: Os autores (2023).

É possível observar na tabela 1 os resultados de EDS, que indicaram que quando envelhecido o material começa a apresentar oxigênio na composição da sua superfície.

A capacidade de adsorção apresentada na Figura 3 nos indica a quantidade de pesticida adsorvida em mg por g de microplástico polietileno. Essa capacidade de adsorção é influenciada pela morfologia que foi analisada usando MEV (Figura 2) e a carga da superfície que foi analisada pelo pH<sub>PCZ</sub> e pela técnica de EDS (Tabela 1).

Figura 3 – Capacidade de adsorção



Fonte: Os autores.





Os testes de adsorção nos mostram que os materiais fotoenvelhecidos apresentaram maior capacidade de adsorção ao serem comparados com o polietileno sem sofrer o processo de fotodegradação, possivelmente devido ao aumento da rugosidade e poros, conforme verificado pelas análises de MEV. E conforme o EDS indicou, ocorre a formação de grupamentos contendo oxigênio na superfície desse material, esses grupamentos favorecem a interação com o pesticida.

## CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que a fotodegradação causou alterações morfológicas pelo aumento de cavidades e rugosidades nos materiais envelhecidos, e alterações químicas refletidas nos valores do pH<sub>PCZ</sub> e EDS. O teste de adsorção revelou que os plásticos envelhecidos tiveram uma maior capacidade de adsorção, indicando que a fotodegradação favoreceu o processo de adsorção, o que nos esclarece que esses microplásticos no meio ambiente podem ter seus efeitos tóxicos aumentados quando expostos a condições de intempéries.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Araucária e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio e bolsa de iniciação científica, agradecemos também ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM e ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais - LAMEAA pelas análises.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse

## REFERÊNCIAS

AGAMUTHU, P.; MEHRAN, S.; NORKHAIRAH A.; NORKHAIRIYAH, A. Marine debris: A review of impacts and global initiatives. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, v. 37(10), p. 987-1002, 2019.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. **Agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agricultura-e-meio-ambiente/qualidade/dinamica/agrotoxicos-no-brasil>. Acesso em: 17 jul. 2023.

HERATH, A.; REID, C.; PEREZ, F.; PITTMAN, C. U.; MLSNA, T. E. (2021). Biochar-supported polyaniline hybrid for aqueous chromium and nitrate adsorption. **Journal of Environmental Management**, v.296, p.113-186, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113186>



HLEKELELE, L.; NOMADOLO, N. E.; SETSHEDI, K. Z.; MOFOKENG, L. E.; CHETTY, A.; CHAUKE, V. P. Synthesis and characterization of polyaniline, polypyrrole and zero-valent iron-based materials for the adsorptive and oxidative removal of bisphenol-A from aqueous solution. **RSC Advances**, v.25, p .14531–14543, 2019.

<https://doi.org/10.1039/C9RA01666J>

POMPÊO, M.; RANI-BORGES, B.; PAIVA, T.C.B. **Microplásticos nos ecossistemas: impactos e soluções**. 1. São Paulo: Instituto de Biociências - IB/USP, 2022.

SCREMIN, J. P. **Avaliação do Ciclo de vida do material Polietileno**, Santa Catarina, 2022. Disponível em:

[https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/243724/fichaPolietileno\\_final.pdf](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/243724/fichaPolietileno_final.pdf)