



Adsorção de agrotóxico em microplástico poli(tereftalato de etileno): efeito do fotoenvelhecimento

Adsorption of pesticides on polyethylene terephthalate microplastic: effect of photoaging

Eric Maciel da Silva¹, Gabriela Zolet Diaz², Kelven Gabriel de Azevedo da Conceição³,
Lucila Adriani de Almeida Coral⁴, Carla Bastos Vidal⁵

RESUMO

A ocorrência de microplástico associado a outros contaminantes como agrotóxicos, destaca alerta sobre seus impactos ambientais. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do microplásticos (MP) poli(tereftalato de etileno) (PET) fotoenvelhecidos e naturais com o pesticida clorpirifós (CP), com intuito de investigar se os MPs podem atuar como vetores de contaminação. O fotoenvelhecimento foi realizado em uma câmara contendo lâmpadas fluorescentes UV-B. Os MPs foram caracterizados utilizando a análise do ponto de carga zero (pH_{pcz}) e a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado à espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Para o teste de adsorção, utilizou-se concentração inicial de 5 mg/L de CP, dosagem de 0,2 g/L de MP em pH 7,0. A MEV revelou alterações morfológicas apenas para os MPs expostos a tempos mais prolongados (6 e 8h). Resultados de pH_{pcz} revelaram redução do valor para os MPs fotoenvelhecidos. Os valores de capacidades de adsorção (mg/g) foram menores para os materiais mais fotoenvelhecidos, provavelmente devido as interações hidrofóbicas entre as cadeias apolares do PET e o composto apolar clorpirifós, indicando que o PET envelhecido tem potencial reduzido como vetor de contaminação para o composto CP comparado com o PET natural.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; contaminante ambiental; microplástico.

ABSTRACT

The occurrence of microplastics in association with other contaminants such as agrochemicals raises awareness of their environmental impacts. The aim of this study was to evaluate the adsorption capacity of photo-aged and natural polyethylene terephthalate (PET) microplastics (MPs) with the pesticide chlorpyrifos (CP), in order to investigate whether MPs can act as contamination vectors. Photo-aging was carried out in a chamber containing UV-B fluorescent lamps. The MPs were characterized using the zero charge point technique (pH_{pcz}) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS). The adsorption test used an initial CP concentration of 5 mg/L and a dosage of 0.2 g/L of MP at pH 7.0. SEM revealed morphological changes only for MP exposed to longer times (6 and 8h). The pH_{pcz} results showed a reduction in the value for the photo-etched MPs. The adsorption capacity values (mg/g) were lower for the more photo-aged materials, probably due to hydrophobic interactions between the apolar PET chains and the apolar chlorpyrifos compound, indicating that aged PET has reduced potential as a contamination vector for the CP compound compared to natural PET.

KEYWORDS: adsorption; environmental contaminant; microplastic.

¹ Voluntário. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: ericmaciel@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2744142683567492.

² Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: gabrieladiaz@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8501631787527475.

³ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: kelvengabriel@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8867063417515904.

⁴ Docente no Departamento de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: lucilacoral@utfpr.edu.br. ID Lattes: 0455559038548177.

⁵ Docente no Departamento de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: cvidal@utfpr.edu.br. ID Lattes: 5017545423319001.



INTRODUÇÃO

A ocorrência de MP no meio ambiente é um alerta quanto a saúde de um ecossistema. Segundo Rubin (2022) os MPs podem ser classificados de duas formas: os MP primário (produzidos em escala micrométrica) ou secundários, proveniente dos resíduos da degradação ambiental do plástico em escala macrométrica.

Os estudos de Jin (2018) relatam a capacidade de MPs adsorverem contaminantes do meio em que se encontram, a exemplo de pesticidas, herbicidas e outros. Tais contaminantes utilizados de forma indiscriminada em plantações são transportados ao ambiente terrestre e aquático por diversas rotas, podendo “se ligar ao material particulado em suspensão, ou ser absorvidos pelos organismos, detoxicado e excretado, ou acumulado nos tecidos” (RODRIGUES, 2009, p.3).

Os MPs podem assumir mecanismos de adsorção distintos a depender de suas características químicas e morfológicas. O poli (tereftalato de etileno) (PET) quando exposto a intempéries ambientais pode sofrer deterioração, levando a alterações de suas propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais.

Devido à complexidade e variação das condições ambientais de exposição a luz e radiação térmica, os processos naturais de envelhecimento dos MPs são lentos. Ward et al. (2022) afirma que tais processos podem ser acelerados em escala laboratorial, com tecnologias que simulam décadas ou centenas de anos de envelhecimento natural de MPs. Zha et al. (2022) destaca o processo de fotoenvelhecimento, devido a simulação do meio ambiente, tendo como principal fonte de energia luminosa as lâmpadas ultravioletas (UV).

Os estudos de Pascall (2005) relatam a afinidade do PET com compostos do meio, tais como matéria orgânica, contaminantes inorgânicos e orgânicos, devido às propriedades químicas dessas partículas, através de uma relação de superfície e hidrofobicidade, que propicia tal afinidade e o processo adsorptivo (MATO et al., 2001; HOLMES et al., 2012; WAN et al., 2019).

Pesquisas como de Jin (2018) demonstram a potencialidade desses MP em adsorverem outros compostos. No entanto, é necessário conduzir estudos de adsorção a fim de investigar o efeito das propriedades dos MPs, tais como cristalinidade, área superficial, porosidade, entre outros, que podem variar a depender do tipo de plástico e das condições ambientais (intempéries), em sua capacidade de adsorção.

Com base nisso, estudos do efeito do fotoenvelhecimento do microplásticos PET, nas características químicas e morfológicas dos materiais, auxiliam na compreensão do comportamento do MP frente a contaminantes ambientais orgânicos, a exemplo do pesticida clorpirifós e, a influência deste efeito na capacidade de adsorção deste material, que pode conferir ao MP o potencial de agir como vetor de contaminação desses poluentes ao meio em que se encontrar.

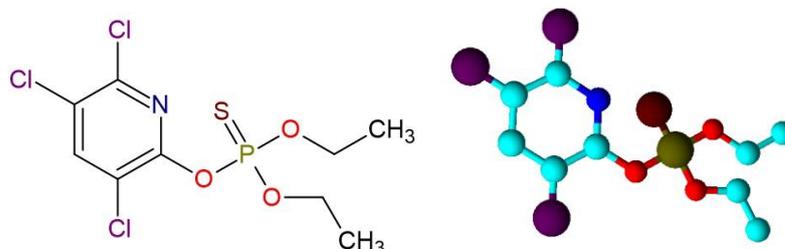
METODOLOGIA

O estudo dividiu-se em três etapas: Envelhecimento acelerado do adsorvente MP PET, caracterização e testes de adsorção com agrotóxico.

Os MP PET foram obtidos pela empresa MICROPET (Ribeirão Pires, São Paulo), na granulometria entre 1 e 100 μm .

O agrotóxico CP foi obtido através da Sigma-Aldrich®, com $\geq 98,0\%$ de pureza, e sua estrutura química pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula química estrutural do clorpirifós



Fonte: ChemSketch (2023).

A etapa de fotoenvelhecimento acelerado dos MPs foi realizada em uma câmara contendo 8 lâmpadas fluorescentes UV-B de 40-W de potência (COMEXIM, ASTM G154).

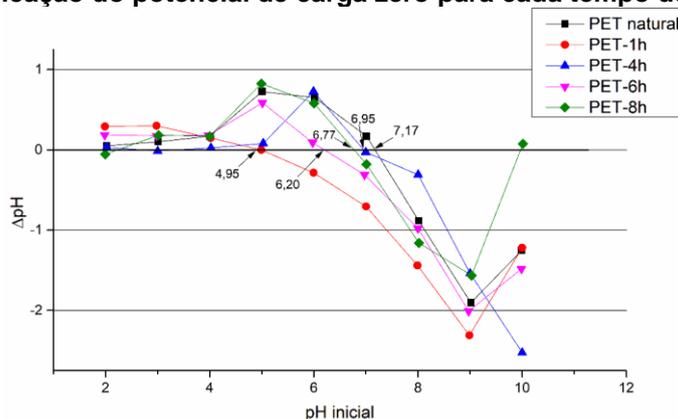
Na etapa de caracterização, os MPs antes e após o envelhecimento foram submetidos a análise do ponto de carga zero (pH_{pcz}) a fim de determinar o potencial eletrostático de superfície, através do método da adição sólida (HLEKELELE et al., 2019). Utilizou-se também a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para explorar a área de contato externa, e observar possíveis alterações morfológicas dos MPs (MANNHEINER, 2002, p.125) e EDS que permite estimar qualitativamente a composição química presente na superfície das amostras analisadas.

Os testes de adsorção em batelada foram realizados nas seguintes condições: 5 mg/L de concentração inicial de CP; dosagem de 0,2 g/L de MP PET; duas temperaturas foram testadas: 25 e 30°C em pH 7,0. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector por arranjos de diodos (DAD) foi empregada para determinar a concentração de CP.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2 apresenta os dados referente ao ponto de carga zero para cada amostra. Os valores referentes a cada amostra são: PET natural ($7,17 \pm 0,03$), PET 1h ($4,95 \pm 0,25$), PET 4h ($6,95 \pm 0,11$), PET 6h ($6,20 \pm 0,16$) e PET 8h ($6,77 \pm 0,29$).

Figura 2 – Identificação do potencial de carga zero para cada tempo de envelhecimento.

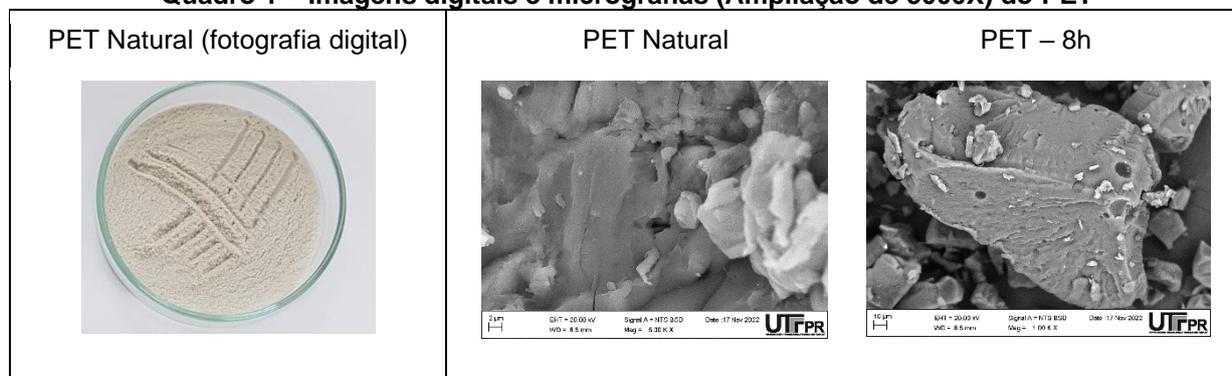


Fonte: Os autores, 2023.

Foi possível observar redução dos valores de pH_{PCZ} para os MP PET envelhecidos. Quando o pH da solução em estudo é maior que o pH_{PCZ} do material, sua carga superficial total ou externa estará carregada negativamente, se menor, a carga é positiva (CLARK, 2010 *apud* SILVA et al., 2016). Os testes de adsorção foram realizados em pH 7,0, portanto, à medida que os MP PET foram submetidos a maiores tempos de exposição à radiação UV-B, suas cargas elétricas superficiais mudaram de neutro para negativa, provavelmente devido ao incremento de grupamentos contendo oxigênio, como C=O, comportamento similar também foi observado por Santana (2023) ao envelhecer microplástico polietileno nas mesmas condições do presente trabalho.

As amostras após envelhecimento foram encaminhadas para análise da MEV. A comparação das micrografias encontra-se abaixo:

Quadro 1 – Imagens digitais e micrografias (Ampliação de 5000X) do PET

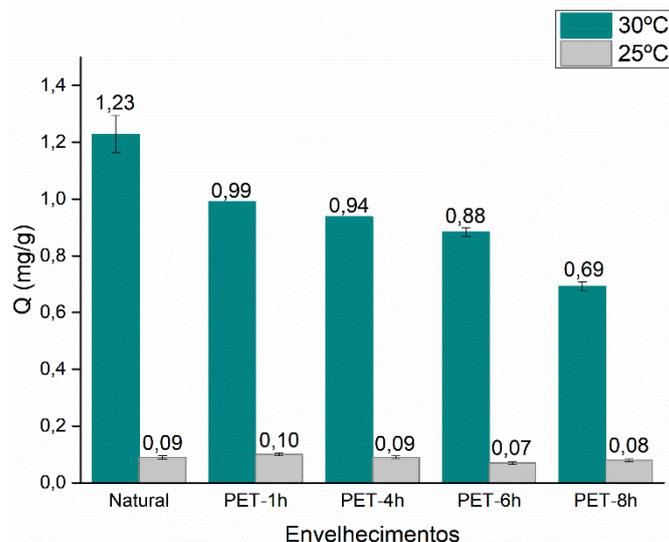


Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

De acordo com as imagens da MEV (Quadro 1) foi possível observar que o processo de fotoenvelhecimento com as lâmpadas UV-B promoveu uma leve alteração na morfologia nos materiais, sendo possível observar presença de poros nos MP que foram expostos a tempos mais prolongados de fotoenvelhecimento. A análise da EDS revelou a presença de carbono e oxigênio em todas as amostras, para além da estrutura química do material a presença desses compostos provavelmente se dá pela adição de aditivos na estrutura das amostras, utilizados comumente para obter-se as propriedades desejadas do polímero, como plastificantes, modificadores de impacto (muito aplicado ao PET comercial), estabilizantes etc.

A Figura 3 apresenta os valores de capacidades de adsorção, sendo possível observar uma redução nos valores para os materiais fotoenvelhecidos.

Figura 3 – Capacidade de adsorção nos respectivos tempos de envelhecimento.



Fonte: Os autores, 2023.

Verifica-se redução nas capacidades de adsorção entre as amostras com relação a diferença de temperatura em que as análises foram realizadas, sendo das respectivas porcentagens de redução: PET natural (92,68%), PET 1h (89,90%), PET 4h (90,43%), PET 6h (92,05%) e PET 8h (88,41%).

Em ambas as temperaturas o PET menos envelhecido mostrou-se mais eficiente na adsorção do CP em pH 7,0, provavelmente devido as interações hidrofóbicas entre as cadeias apolares do PET e o composto apolar clorpirifós, ao passo que se observa redução da capacidade de adsorção para os MPs fotoenvelhecidos, provavelmente devido ao surgimento de carga superficial negativa (redução da hidrofobicidade do MP), reduzindo as interações hidrofóbicas, e, aumento de repulsões eletrostáticas.

Observa-se a influência da temperatura na capacidade de adsorção. O aumento da temperatura provoca aumento na taxa de difusão das moléculas do adsorvato, em toda a camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, fenômeno que propicia a adsorção física, além de alterar o estado de equilíbrio do mecanismo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2020), que como observado, favorece o fenômeno. Por fim, o material não envelhecido e sem a presença de cargas superficiais, de qualquer caráter, apresentou a melhor capacidade de adsorção.

CONCLUSÃO

O fotoenvelhecimento acelerado do MP PET promoveu alteração morfológica no material apenas para os tempos de exposição prolongados, e também foi possível observar alterações químicas, as quais interferiram negativamente na capacidade em adsorver o agrotóxico estudado, indicando que o MP PET fotoenvelhecido apresenta potencial reduzido como vetor de contaminação para o composto clorpirifós.

Agradecimentos

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM; ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais



- LAMEAA e ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará pelas análises.

REFERÊNCIAS

HLEKELELE, L. et al. 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 Adv**, v. 9, p. 14531-14543, 2019.

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. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29304465/>

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2002.

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.

NASCIMENTO, L. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 306 p. (Estudos da Pós - Graduação). ISBN 978-65-990722-7-7.

RUBIN, A.; ZUCKER, I. Interações de microplásticos e compostos orgânicos em ambientes aquáticos: um estudo de caso de toxicidade articular aumentada. **Chemosphere**. v. 289, fev., 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521036869>

SANTANA, G. B. **Efeito do fotoenvelhecimento do microplástico polietileno na adsorção do pesticida clorpirifós**. Dissertação de mestrado. Universidade tecnológica federal do Paraná. Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia ambiental. Curitiba, 2023.

SILVA, L. L et al. Utilização dos resíduos da extração do óleo bruto do café na produção de material adsorvente. **Acta ambiental catarinense**. Chapecó, v. 13, n. 1, jan./dez., 2016. Disponível em: <https://pegasus.unochapeco.edu.br/revistas/index.php/acta/issue/view/194>

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.

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