



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MARIANA AMARAL DIAS

**MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)
COMO VETORES DE CONTAMINANTES EM SISTEMAS AQUÁTICOS**

**CAMPINAS
2023**

MARIANA AMARAL DIAS

**MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)
COMO VETORES DE CONTAMINANTES EM SISTEMAS AQUÁTICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner

O arquivo digital corresponde à versão final da Tese defendida pela aluna Mariana Amaral Dias e orientada pela Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner.

**CAMPINAS
2023**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

D543m Dias, Mariana Amaral, 1988-
Microplásticos de poliamida e poli(tereftalato de etileno) como vetores de contaminantes em sistemas aquáticos / Mariana Amaral Dias. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Cassiana Carolina Montagner.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Microplásticos. 2. Sorção. 3. Pesticidas. 4. Hormônios. 5. Fármaco. I. Montagner, Cassiana Carolina, 1981-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Polyamide and polyethylene terephthalate microplastics as vectors of contaminants in aquatic systems

Palavras-chave em inglês:

Microplastics

Sorption

Pesticides

Hormones

Drug

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Cassiana Carolina Montagner [Orientador]

Anne Helene Fostier

Marco-Aurelio de Paoli

Marco Tadeu Grassi

Andreia Neves Fernandes

Data de defesa: 26-10-2023

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0639-5288>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4821150369045396>

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner (Orientadora)

Profa. Dra. Anne H el ene Fostier (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Marco Aurelio De Paoli (IQ-UNICAMP)

Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes (UFRGS)

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi (UFPR)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Disserta o/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde   reda o final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **Mariana Amaral Dias**, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de outubro de 2023.

*(In memoriam) Ao homem mais forte e mais honesto que já
conheci, dedico este trabalho. Meu pai, espero que esteja
orgulhoso de mim!♥♥♥*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre guiar os meus caminhos.

Agradeço ao meu marido Patrick pelo apoio e paciência durante todos esses anos. Agradeço também pela nossa parceria unindo a Química Experimental e a Química Teórica. Amo você! *"Se eu viver outras vidas, vou lembrar de você"*

Agradeço imensamente à minha mãe por sempre lutar para que meus estudos pudessem me trazer onde estou hoje. Peço desculpas pela ausência durante todo esse tempo, mas saiba que sou eternamente grata a você por tudo que fez por mim. *"Só enquanto eu respirar, vou me lembrar de você..."* Te amo!

Agradeço ao meu pai, que mal sabia o que significa um doutorado, mas tenho certeza que estaria orgulhoso de mim. Amo você, onde estiver!♥

Minha família, minha irmã Júlia, meu cunhado Luiz e meu amado sobrinho Caio que chegou para nos trazer alegria. Amo vocês!

Agradeço de coração à minha orientadora Cassiana, que me recebeu tão bem quando cheguei no LQA. Obrigada pela orientação, pelas conversas, pelas oportunidades, pela confiança!

Meus amigos, comadre Beatriz e compadre Víctor, parceiros de laboratório e de vida. Sou eternamente grata por vocês terem entrado na minha vida!

A todos os amigos que fiz durante todos esses anos no LQA, por ordem alfabética para não dar briga: Avenancia, Bianca, Camila, Cris, Daniel, Danilo, Éder, Gabriel, Giovanna, Ingrid, Isa, Jéssyca, Karen, Milena, Miraldo, Pamela, Ramon, Raphael, Sandro, Telma, Vinícius. Vocês todos têm um lugar especial guardado no meu coração!

Aos técnicos do LQA, Marlon e Diego. Sem eles nada funcionaria.

A todos os funcionários do IQ.

Às minhas amigas da vida Bia e Mari! Mesmo longe há muitos anos vocês sabem que o lugar que ocupam no meu coração é insubstituível! Amo vocês!

A todos os que foram meus Professores durante o doutorado e puderam compartilhar seus conhecimentos.

Às minhas orientadoras de IC e mestrado, Profas. Danielle C. Schnitzler e Erika P. Felix que me apresentaram à Química Ambiental e sempre me incentivaram a ir além. Deixo aqui meu muito obrigada!

Ao Prof. Jarbas J.R. Rohwedder que me ajudou a montar o sistema de agitação e que serviu para os demais alunos realizarem suas pesquisas.

Ao Prof. Lucas C. Ducati pela parceria no trabalho publicado unindo as áreas da química experimental e química teórica.

Aos Professores que participaram como membros do meu exame geral, Profa. Alessandra Sussulini, Prof. José Alberto Fracassi da Silva e Prof. Lauro T. Kubota, que contribuíram para a minha formação e encorajaram a escrita de um artigo de revisão sobre o tema apresentado.

Aos Professores que participaram como membros da banca do meu exame de

qualificação de doutorado, Profa. Camila A. de Rezende e Prof. Marco A. De Paoli, que contribuíram cientificamente para a realização desse trabalho.

Aos Professores que participaram como membros titulares da banca da defesa de tese, Prof. Marco A. De Paoli, Profa. Anne H. Fostier, Prof. Marco T. Grassi e Profa. Andreia N. Fernandes. Muito obrigada pelos apontamentos e discussões sobre essa tese. Aproveito para agradecer também aos membros suplentes Prof. Fernando F. Sodré, Prof. Walter R. Waldman e Prof. José R. Guimarães.

Ao Prof. Ted Henry e seu grupo de pesquisa, em especial Ibrahim, Érica, Dominique, Martina, que me receberam em Edimburgo e possibilitaram que minha experiência internacional fosse tão proveitosa.

Ao Prof. Cristiano Cordeiro do IFGW que gentilmente nos cedeu a câmara de luz UV para que eu pudesse realizar os experimentos de degrada o dos microplásticos.

  Funda o de Amparo   Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento de projetos que possibilitaram a realiza o desse trabalho (2018/21733-0).

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq 573894/2008-6 e 465768/2014-8, Funda o de Amparo   Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP 2008/57808-1 e 2014/50951-4) pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordena o de Aperfei amento de Pessoal de Nível Superior – Brasil 2015/18790-3 (CAPES) – Código de Financiamento 001.

It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong.

(Werner Heisenberg/Richard P. Feynman)

Resumo

Os microplásticos são partículas poliméricas com tamanho inferior a 5 mm, consideradas onipresentes no ambiente. Formam-se a partir da degradação ambiental de plásticos maiores (microplásticos secundários) ou são produzidos em escala micro (microplásticos primários). Diversos tipos de polímeros têm sido encontrados no ambiente e dentre eles destacam-se a poliamida-PA e o poli(tereftalato de etileno)-PET, cuja utilização em embalagens, materiais de uso único e fibras têxteis são consideradas fontes importantes de contaminação, principalmente em ambientes aquáticos. Os microplásticos atuam como vetores de outros contaminantes, orgânicos, inorgânicos e microrganismos, podendo transportar esses compostos por longas distâncias. Neste trabalho foi investigada a capacidade de sorção de microplásticos de PA e PET em diferentes condições ambientais. Para isso foram escolhidos cinco contaminantes com propriedades físico-químicas distintas, frequentemente encontrados em ambientes aquáticos, sendo dois pesticidas (atrazina-ATZ e tebuconazol-TEB), um fármaco (cafeína-CAF) e dois hormônios (testosterona-TTR e progesterona-PGT). A PGT foi o contaminante que apresentou maior afinidade com ambos os microplásticos. Foi observado que as características do sistema, como salinidade e pH, estão diretamente relacionadas à capacidade de sorção de microplásticos de PA. Uma diminuição da eficiência de sorção de TTR e PGT em ambiente com força iônica elevada foi atribuída a uma competição pelos sítios ativos do microplástico e ao efeito *salting-in*. O inverso foi observado para a ATZ e TEB, em que maiores eficiências de sorção foram encontradas em água do mar. Esse fenômeno foi atribuído ao efeito *salting-out* e também à blindagem de cargas sofrida pela molécula de TEB carregada negativamente. Além disso, o nível de degradação do polímero também é responsável por atuar como um fator determinante nas interações com os contaminantes. Através de simulações de dinâmica molecular foi observado que a transferência da ATZ do ambiente aquoso para a superfície do microplástico de PA requer uma quantidade de energia maior do que para os hormônios, indicando assim sua preferência por permanecer solubilizada em água. Com as simulações também foram elucidadas as interações por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio do tipo $O-H\cdots O$ para a TTR, $N-H\cdots O$ para a PGT e ATZ e $N-H\cdots N$ para a ATZ. Isso indica que o ambiente em que esses contaminantes se encontram é um fator importante e deve ser levado em consideração quando a interação microplástico-contaminante é avaliada. Os microplásticos de PET também apresentaram uma grande interação com a PGT, no entanto, menor do que o observado com a PA. Além disso, foi observado que a CAF foi sorvida pelo PET, o que não ocorreu com a PA, sugerindo que a estrutura química do polímero afeta o comportamento de sorção desses compostos.

Palavras-chave: Pesticida; hormônio; fármaco; atrazina; tebuconazol; progesterona; testosterona; cafeína; sorção; dessorção.

Abstract

Microplastics are polymeric particles smaller than 5 mm, considered ubiquitously in the environment. These particles are formed from the environmental weathering of plastic materials (secondary microplastics) or made in micro-scale (primary microplastics). Several types of polymers have been found in the environment, highlighting the polyamide-PA and polyethylene terephthalate-PET, which their uses in packaging, single-use materials, and textile fibers are considered relevant sources of contamination, mainly in aquatic environments. The microplastic could transport other contaminants, organic, inorganic, and microorganisms, for long distances, acting as vectors of these compounds. In this work, it was investigated the sorption capacity of PA and PET microplastics in different environmental conditions. Five contaminants with different physicochemical properties, frequently found in aquatic systems were chosen, two pesticides (atrazine-ATZ and tebuconazole-TEB), one pharmaceutical (caffeine-CAF), and two hormones (testosterone-TTR and progesterone-PGT). PGT was the contaminant that had more affinity with both microplastics. It was observed that the characteristics of the system, such as salinity and pH, are directly related to the sorption capacity of PA microplastics. A decrease in the sorption efficiency of TTR and PGT in an environment with high ionic strength was attributed to competition for the active sites on the microplastic and to the salting-in effect. The opposite was observed for ATZ and TEB, in which higher sorption efficiencies were found in seawater. This phenomenon was attributed to the salting-out effect and also to the shielding of charges suffered by the negatively charged TEB molecule. In addition, the level of polymer degradation is also responsible for acting as a determining factor in interactions with contaminants. Through molecular dynamics simulations, it was observed that the transfer of ATZ from the aqueous environment to the PA microplastic surface requires a greater amount of energy than for hormones, indicating its preference for remaining solubilized in water. The simulations also elucidated the interactions by van der Waals forces and $\text{O-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond for TTR, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ for PGT and ATZ, and $\text{N-H}\cdots\text{N}$ for ATZ. This indicates that the environment in which the contaminants are found is essential and must be considered when the microplastic-contaminant interaction is assessed. PET microplastics also showed a strong interaction with PGT but less than that was observed with PA. Furthermore, it was noted that CAF was sorbed by PET, which did not occur with PA. Suggesting that the chemical structure of the polymer affects the sorption behavior of these compounds.

Keywords: Pesticide; hormone; pharmaceutical; atrazine; tebuconazole; progesterone; testosterone; caffeine; sorption; desorption.

Lista de Figuras

Figura 1 – Definição do tamanho das partículas plásticas de acordo com a norma ISO/TR 21960:2020.	24
Figura 2 – (a) Exemplos de práticas e atividades responsáveis pelo aporte de microplásticos no ambiente e (b) fenômenos que afetam a distribuição dos plásticos na coluna d'água. Fonte: Montagner e colaboradores ³⁰	25
Figura 3 – Estrutura molecular do (A) poliestireno-PS, (B) polietileno-PE e (C) polipropileno-PP.	25
Figura 4 – Estrutura molecular do (A) poli(tereftalato de etileno)-PET e da (B) poliamida 6-PA.	26
Figura 5 – Equilíbrio de dissociação ácido/básico da atrazina-ATZ em água.	31
Figura 6 – Equilíbrio de dissociação ácido/básico do tebuconazol-TEB em água.	32
Figura 7 – Equilíbrio de dissociação ácido/básico da cafeína-CAF em água.	33
Figura 8 – Estrutura molecular da progesterona-PGT (A) e testosterona-TTR (B).	34
Figura 9 – Esquema dos experimentos de dessorção de contaminantes em microplásticos de poliamida-PA.	44
Figura 10 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura dos microplásticos virgens de poliamida-PA (A, C e E) e poli(tereftalato de etileno)-PET (B, D e F) nas escalas de 200 μm , 100 μm e 20 μm , respectivamente.	48
Figura 11 – Espectro de infravermelho dos microplásticos virgens de poliamida-PA (A) e poli(tereftalato de etileno)-PET (B).	49
Figura 12 – Distribuição do tamanho de partículas dos microplásticos virgens de poliamida-PA (A) e poli(tereftalato de etileno)-PET (B).	50
Figura 13 – Mudança na coloração dos microplásticos de poliamida-PA virgem e fotodegradada em luz UV-C por 66 h.	51
Figura 14 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura dos microplásticos de poliamida fotodegradada em 66 h nas escalas de 200 μm (A), 100 μm (B), 50 μm (C), 20 μm (D), 5 μm (E) e 1 μm (F).	52
Figura 15 – Espectros de infravermelho dos microplásticos de poliamida-PA virgens e fotodegradados em luz UV-C por 66 h.	53
Figura 16 – Mecanismos de degradação da poliamida-PA com destaque para a formação de aminas (A), aldeídos e ácidos carboxílicos (B) e radicais primários de N-alquil amidas e aldeídos (C).	54
Figura 17 – Cromatograma do modo DMRM (<i>dynamic multiple reaction monitoring</i>) para a (A) cafeína-CAF, (B) atrazina-ATZ, (C) testosterona-TTR, (D) tebuconazol-TEB e (E) progesterona-PGT em solução de metanol:água 70:30 (% v/v) na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	56

Figura 18 – Recuperação da atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT após a filtração em filtro de seringa de PTFE hidrofóbico com porosidade de 0,22 μm na concentração de 1,0 mg L^{-1}	57
Figura 19 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) tebuconazol-TEB, (C) testosterona-TTR e (D) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água ultrapura (AU). Os pontos em preto referem-se aos experimentos realizados com a mistura dos contaminantes e os pontos em vermelho referem-se aos experimentos realizados com cada contaminante isolado.	58
Figura 20 – Quantidade de cafeína-CAF sorvida (q_t) e concentração em solução (C_t) em função dos tempos de contato com microplásticos de poliamida-PA em água ultrapura (AU).	59
Figura 21 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água subterrânea (AS) utilizando a mistura dos três contaminantes.	59
Figura 22 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água superficial (ASP) utilizando a mistura dos três contaminantes.	60
Figura 23 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água do mar (AM) utilizando a mistura dos três contaminantes.	60
Figura 24 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) tebuconazol-TEB, (C) testosterona-TTR e (D) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA fotodegradada em água ultrapura (AU) utilizando a mistura dos quatro contaminantes.	63
Figura 25 – Isotermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) tebuconazol-TEB, (C) testosterona-TTR e (D) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água ultrapura (AU) utilizando a mistura dos quatro contaminantes.	65
Figura 26 – Isotermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água subterrânea (AS) utilizando a mistura dos três contaminantes.	65

Figura 27 – Isotermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água superficial (ASP) utilizando a mistura dos três contaminantes.	66
Figura 28 – Isotermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água do mar (AM) utilizando a mistura dos três contaminantes.	66
Figura 29 – Médias das eficiências de sorção e coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para microplásticos de poliamida-PA virgem em água ultrapura (AU), água superficial (ASP), água subterrânea (AS) e água do mar (AM) no tempo de equilíbrio (48 h).	68
Figura 30 – Médias das eficiências de sorção e dessorção e coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para microplásticos de poliamida-PA virgem e degradada (*) para atrazina-ATZ, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em água ultrapura (AU) no tempo de equilíbrio (48 h).	70
Figura 31 – Configurações de dinâmica molecular mostrando as principais interações do mecanismo de sorção da atrazina-ATZ em microplástico de poliamida-PA: (A) interações eletrostáticas entre grupos -CH, (B) ATZ como doadora e acceptora de ligação de hidrogênio-LH N-H...N, (C, D) ATZ como doadora de LH N-H...O. Os valores nas figuras correspondem aos comprimentos das LHs, em Å. Os átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono, hidrogênio e cloro são representados pelas cores vermelho, azul, cinza, branco e verde, respectivamente.	72
Figura 32 – Configurações de dinâmica molecular mostrando as principais interações do mecanismo de sorção da (A,C,E) testosterona-TTR e (B,D,F) progesterona-PGT em microplástico de poliamida-PA: (A,B) interações eletrostáticas entre grupos -CH, (C) TTR como doadora de ligação de hidrogênio-LH O-H...O, (E) TTR e (D,F) PGT como acceptora de LH N-H...O. Os valores nas figuras correspondem aos comprimentos das LHs, em Å. Os átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio são representados pelas cores vermelho, azul, cinza e branco, respectivamente.	73
Figura 33 – Configurações de dinâmica molecular amostradas do sistema microplástico de poliamida-PA-contaminante (atrazina-ATZ, testosterona-TTR e progesterona-PGT) interagindo por ligações de hidrogênio-LH durante o tempo de simulação.	74
Figura 34 – Esquema de possíveis interações entre o tebuconazol-TEB e os microplásticos de poliamida-PA. (A) TEB como acceptor de ligação de hidrogênio-LH N-H...N e (B) TEB como acceptor de LH N-H...O.	75

Figura 35 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) cafeína-CAF, (C) tebuconazol-TEB, (D) testosterona-TTR e (E) progesterona-PGT com microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET em água ultrapura (AU).	76
Figura 36 – Médias das eficiências de sorção e coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para microplásticos de poli(tereftalato de etileno) para atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em água ultrapura (AU) no tempo de equilíbrio (48 h).	78
Figura 37 – Esquema de interações entre a atrazina-ATZ e os microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET. (A) interações do tipo π - π entre o anel aromático do PET e o anel N-aromático da ATZ e (B) ATZ como doadora de ligação de hidrogênio-LH N-H...O.	79
Figura 38 – Esquema de interações do tipo π - π entre o anel N-aromático da cafeína-CAF e anel aromático do microplástico de poli(tereftalato de etileno)-PET.	79
Figura 39 – Esquema de interações do tipo π - π entre o anel aromático dos microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET com o (A) o anel aromático do tebuconazol-TEB e (B) o anel N-aromático do TEB.	80
Figura 40 – Esquema de interações do tipo π - π entre o anel da progesterona-PGT e o anel aromático do microplástico de poli(tereftalato de etileno)-PET.	80
Figura 41 – Esquema de interações entre a testosterona-TTR e os microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET. (A) interações do tipo π - π entre o anel aromático do PET e o anel da TTR e (B) TTR como doadora de ligação de hidrogênio-LH O-H...O.	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Condições experimentais dos estudos de sorção em microplásticos com os contaminantes atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT.	36
Tabela 2 –	Transições do modo dinâmico de monitoramento de reação selecionada com suas respectivas energias de colisão (EC) e voltagens de fragmentação para cada contaminante.	45
Tabela 3 –	Caracterização e comparação com outros trabalhos da literatura das propriedades de área superficial específica, volume de poro e tamanho dos microplásticos de poliamida-PA e poli(tereftalato de etileno)-PET.	51
Tabela 4 –	Caracterização química da água ultrapura (AU), água subterrânea (AS) coletada na nascente do Ribeirão das Pedras, água superficial (ASP) coletada no Rio Atibaia e água do mar (AM) coletada na praia da Enseada.	55
Tabela 5 –	q_e experimental (Exptl) e parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) nas diferentes matrizes aquáticas água ultrapura (AU), água subterrânea (AS), água superficial (ASP) e água do mar (AM) para a sorção de atrazina-ATZ, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em microplásticos de poliamida-PA.	61
Tabela 6 –	q_e experimental (Exptl) e parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) em água ultrapura (AU) para a sorção de atrazina-ATZ, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em microplásticos de poliamida-PA fotodegradada.	63
Tabela 7 –	Parâmetros das isotermas de sorção em água ultrapura (AU), água superficial (ASP), água subterrânea (AS) e água do mar (AM) para a sorção de atrazina (ATZ), tebuconazol (TEB), testosterona (TTR) e progesterona (PGT) em microplásticos de poliamida.	67
Tabela 8 –	Energias médias calculadas com 32 configurações do sistema microplásticos de poliamida-PA-contaminante a partir das trajetórias da dinâmica molecular.	71
Tabela 9 –	q_e experimental (Exptl) e parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) em água ultrapura (AU) para atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET.	76

Lista de siglas

ABS: Acrilonitrila-butadieno-estireno
AM: Água de mar
ANOVA: Análise de Variância
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS: Água subterrânea
ASP: Água superficial
ATR: *Attenuated total reflection*
ATZ: Atrazina
AU: Água ultrapura
BET: Equação de Brunauer, Emmett e Teller
BSSE: *Basis set superposition error*
CAF: Cafeína
CHELPG: *CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based*
CV: Coeficiente de variação
DDD: Diclorodifenildicloroetano
DDE: Diclorodifenildicloroetileno
DDT: *p,p'*-diclorodifeniltricloroetano
DFT: *Density functional theory*
DMRM: *Dynamic multiple reaction monitoring*
E: Energia
EC: Energia de colisão
ED: Eficiência de dessorção
EPS: *Extracellular polymeric substance*
ES: Eficiência de sorção
FOSA: Perfluorooctano sulfonamida
FTIR: *Fourier Transform Infrared*
GC: *Gas chromatography*
HCH: hexaclorociclohexano
HPLC: *High Performance Liquid Chromatography*
INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia
IQ: Instituto de Química da Unicamp
LC: *Liquid chromatography*
LC-MS/MS: *Liquid chromatography coupled to mass spectrometry in tandem*
LD: Limite de detecção
LH: Ligação de hidrogênio
LQ: Limite de quantificação
LQA: Laboratório de Química Ambiental
MD: *Molecular dynamic*
N: Número de partículas
NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration*
PA: Poliamida
PAH: *Polycyclic aromatic hydrocarbons*
PBS: Poli(butileno) succinato
PCB: *Polychlorinated biphenyls*
PCL: Policaprolactona
PE: Polietileno

PET: Poli(tereftalato de etileno)
PFOS: Ácido perfluorooctanessulfônico
PGT: Progesterona
PLA: Poli (ácido láctico)
PMMA: Poli(metilmetacrilato)
POP: *persistent organic pollutants*
PP: Polipropileno
PPO: Pseudo-primeira ordem
PS: Poliestireno
PSO: Pseudo-segunda ordem
PTFE: Politetrafluoretileno
PU: Poliuretano
PVC: Poli(cloreto de vinila)
PZC: *Point of zero charge*
SEM: *Scanning electron microscope*
SMD: *Steered molecular dynamic*
SPE: *Solid phase extraction*
T: Temperatura
TC: Transição de confirmação
TEB: Tebuconazol
TQ: Transição de quantificação
TTR: Testosterona
UV: Ultravioleta
V: Volume
vdW: Interações de van der Waals

Lista de símbolos

- C_0 = Concentração inicial do contaminante em solução
 C_{dessor} = Concentração de contaminante dessorvida
 C_e = Concentração em solução do contaminante no equilíbrio
 C_{sorv} = Concentração de contaminante sorvida no tempo de equilíbrio
 C_t = Concentração do contaminante em solução no tempo t
 $E^{água}$ = Energia eletrônica com o solvente água
 E^{cont} = Energia total dos contaminantes livres
 $E^{fasegasosa}$ = Energia eletrônica em fase gasosa
 E^{int} = Energia de interação
 E^{solv} = Energia de solvatação
 E^{sor} = Energia média de sorção
 E^{PA} = Energia total da poliamida livre
 $E^{PA-cont}$ = Energia total do sistema poliamida-contaminante
 k_1 = Constante de sorção do modelo de pseudo-primeira ordem
 k_2 = Constante de sorção do modelo de pseudo-segunda ordem
 K_F = Constante de Freundlich
 K_L = Constante de Langmuir
 K_{OW} = Constante de partição octanol-água
 m = Massa de microplástico
 $m_{0,5mL}$ = Massa de contaminante restante em 0,5 mL
 m_e = Massa de contaminante em solução do tempo de equilíbrio
 n_F = Índice de concentração de Freundlich
 q_e = Quantidade de contaminante sorvida no equilíbrio
 q_{eiso} = Quantidade de contaminante sorvida no equilíbrio em um sistema contendo a cada contaminante isolado
 q_{emist} = Quantidade de contaminante sorvida no equilíbrio em um sistema contendo a mistura de contaminantes
 q_m = Quantidade máxima de contaminante sorvida
 q_t = Quantidade de contaminante sorvida no tempo t
 R_L = Fator de separação de Langmuir
 t = Tempo de contato
 V = Volume da solução de contaminante
 V_{sol} = Volume da solução final

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	DO PLÁSTICO AO MICROPLÁSTICO	23
2.2	MICROPLÁSTICOS COMO VETORES DE CONTAMINANTES	26
2.2.1	Propriedades do sorvente - microplástico	27
2.2.2	Propriedades do sorvato - contaminante	28
2.2.3	Propriedades do meio aquático	29
2.3	PESTICIDAS, FÁRMACOS E HORMÔNIOS ASSOCIADOS A MICROPLÁSTICOS	30
2.3.1	Pesticidas	31
2.3.2	Fármacos	32
2.3.3	Hormônios	33
2.4	SORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS	34
3	OBJETIVOS	39
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	40
4.2	FOTODEGRADAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA	40
4.3	COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA	41
4.4	PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CONTAMINANTES	41
4.5	EXPERIMENTOS DE SORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	42
4.6	EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA	44
4.7	QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS MATRIZES AQUÁTICAS	45
4.8	CÁLCULOS COMPUTACIONAIS	46
4.8.1	Dinâmica Molecular	46
4.8.2	Cálculos das energias de solvatação e sorção	46
4.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	48
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ AQUÁTICA	54
5.3	MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS MATRIZES AQUÁTICAS	55
5.4	SORÇÃO EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA	57
5.4.1	Cinética de sorção	57
5.4.2	Isotermas de sorção	64
5.4.3	Influência da matriz aquática na eficiência de sorção	67
5.4.4	Capacidade de sorção e dessorção	69

5.4.5	Estudo teórico sobre as interações entre microplásticos de poliamida e os contaminantes	71
5.5	MICROPLÁSTICOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	75
5.5.1	Cinética de sorção	75
5.5.2	Eficiência de sorção	77
6	CONCLUSÃO	82
7	PUBLICAÇÕES	84
7.1	Artigos científicos	84
7.2	Trabalhos apresentados em congressos	85
	REFERÊNCIAS	88
8	ANEXOS	99

1. INTRODUÇÃO

O plástico é utilizado em inúmeras aplicações por ser um material extremamente versátil. Ganhou destaque na indústria devido ao seu baixo custo frente a outros materiais, bem como por sua leveza, maleabilidade, durabilidade, impermeabilidade, entre outras tantas vantagens. É empregado na indústria automobilística, de embalagens, construção civil, eletrônica, nos setores alimentício, têxtil e hospitalar, entre outros¹. Por exemplo, destacam-se os equipamentos plásticos de proteção individual e materiais hospitalares, os quais foram indispensáveis durante os anos de pandemia da COVID-19²⁻⁴. O uso do plástico cresceu consideravelmente nos últimos anos, sendo que somente em 2020, aproximadamente 367 milhões de toneladas de plástico foram produzidas mundialmente⁵. Apesar de apresentar um alto potencial de reciclagem, somente 9% do resíduo plástico foi reciclado em nível mundial em 2019⁶. Esse índice foi superado pelo Brasil, correspondendo a 23,4% de plástico pós-consumo reciclado em 2021 e tem se mantido estável em relações aos anos anteriores⁷. A grande preocupação em torno do aumento na produção e no consumo de plástico, bem como em seu baixo índice de reciclagem, é o seu descarte inadequado. Assim, em 1972 foi publicado o primeiro trabalho reportando a presença de plástico no ambiente, quando esse material foi capturado em redes de plâncton no mar de Sargaços, localizado no Atlântico Norte⁸. No mesmo ano, no Brasil, foi relatada a presença de partículas de poliestireno-PS e polietileno-PE na região litorânea do Rio Grande do Sul⁹. No entanto, pouco se discutiu sobre o impacto ambiental dos resíduos plásticos ao longo da década de 70. Somente nos anos 2000 a preocupação em torno dessa temática ganhou notoriedade na comunidade científica.

Sabe-se que, se a produção atual de plásticos se mantiver no ritmo atual, é estimado que em 2050, cerca de 12 bilhões de toneladas de resíduos plásticos estarão presentes em aterros sanitários ou dispostos no ambiente¹. Devido a sua grande persistência, o plástico pode se acumular no ambiente, inclusive em áreas remotas. Estima-se que pelo menos 79 mil toneladas de plástico estão flutuando dentro de uma área de 1,6 milhões de km² no oceano Pacífico entre a Califórnia e o Havaí, conhecida como *The Great Pacific Garbage Patch*¹⁰. Assim, a partir de estudos envolvendo esses resíduos, partículas muito pequenas, com tamanhos inferiores a 5 mm, denominadas “microplásticos” têm sido identificadas ao redor do mundo, originando um novo campo de pesquisa¹¹. Por exemplo, já foram publicados estudos sobre a ocorrência de microplásticos nos diferentes compartimentos ambientais¹²⁻¹⁴, em organismos terrestres, aquáticos e em seres humanos¹⁵⁻¹⁹. Atualmente, os microplásticos são classificados como contaminantes emergentes e onipresentes no ambiente²⁰.

Estudos que avaliam a capacidade de interação dos microplásticos com outros contaminantes, principalmente em sistemas aquáticos onde esses compostos ocorrem simultaneamente, têm ganhado evidência. Isso porque, aditivos químicos conhecidamente tóxicos, tanto para organismos aquáticos quanto para seres humanos, como ftalatos, bisfenóis, éteres difenílicos polibromados, compostos perfluorados, entre outros podem lixiviar dos

microplásticos e contaminar o ambiente^{21,22}. O mecanismo inverso também ocorre e compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, são capazes de migrar do meio aquático para os microplásticos. Assim, a dinâmica de distribuição dos contaminantes no meio aquático está diretamente relacionada à biodisponibilidade desses compostos para a biota²³. Deste modo, essas partículas têm se mostrado como potenciais vetores de diversos contaminantes, inclusive patógenos^{24,25}, sendo capazes de atuarem como co-transportadores por longas distâncias, atingindo ambientes distintos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. DO PLÁSTICO AO MICROPLÁSTICO

A história do plástico tem início em 1862, com a busca pela substituição do marfim, de origem animal, por materiais sintéticos. Nesse ano, o britânico Alexander Parkes apresentou na Exposição Internacional de Londres, um termoplástico semi-sintético baseado em nitrato de celulose, denominado Parkesine. Somente 45 anos depois, o químico belga Leo H. Baekeland criou o primeiro plástico totalmente sintético, a base de fenol e formaldeído, chamado Baquelite²⁶. Em 1920, o químico alemão Hermann Staudinger, propôs que compostos como o amido, celulose e proteínas eram formados por longas cadeias de unidades moleculares curtas e repetidas unidas por ligações covalentes. Com isso, a estrutura molecular dos polímeros foi proposta e em 1953, Staudinger foi agraciado com um prêmio Nobel de Química²⁷. Desde então, polímeros com as mais diferentes composições e aplicabilidades têm sido amplamente utilizados.

Em 2004, o Professor Richard C. Thompson da Universidade de Plymouth no Reino Unido, publicou na revista *Science* o primeiro trabalho que utilizou o termo “microplástico” para se referir às partículas encontradas no ambiente²⁸. Esse trabalho foi de tanta notoriedade que acabou tornando-se referência na área de microplásticos, sendo o segundo artigo mais citado do Professor Richard, com mais de 5300 citações, de acordo com o Google Scholar consultado em 11/09/2023. Recentemente, os microplásticos foram redefinidos pela norma ISO/TR 21960:2020, como sendo partículas plásticas insolúveis em água com tamanho entre 1 μm e 1000 μm ²⁹. Essa norma propôs também definições para os termos macropástico, microplástico grande e nanopástico, conforme faixa de tamanho representada na Fig. 1. No entanto, a primeira definição de microplástico, proposta em 2004 pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), compreendia uma faixa de tamanho mais ampla, atingindo partículas com até 5000 μm , abrangendo também os *pellets*¹¹.

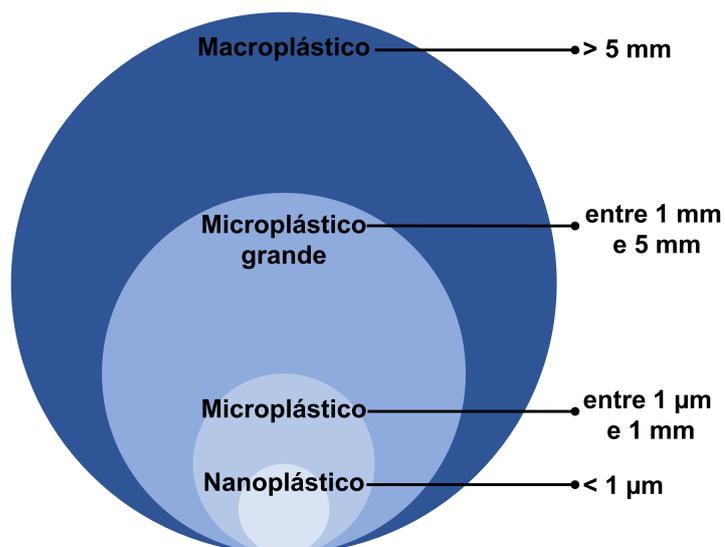


Figura 1 – Definição do tamanho das partículas plásticas de acordo com a norma ISO/TR 21960:2020.

Os microplásticos podem ser classificados de acordo com vários parâmetros, como forma, cor, origem e tipo de polímero. As formas de microplásticos mais encontradas são fragmentos, filmes, *pellets*, espumas, microesferas e fibras. A classificação com base na sua fonte descreve os microplásticos de origem primária, como sendo aqueles que são produzidos na escala micro, por exemplo as microesferas utilizadas em cosméticos e produtos de higiene pessoal e os *pellets* utilizados como matéria prima na fabricação de plásticos em geral. Por outro lado, os microplásticos secundários são aqueles produzidos a partir da fragmentação de plásticos maiores gerando, por exemplo, fragmentos, filmes e fibras³⁰. Diversas práticas e atividades são responsáveis pelo aporte de microplásticos no ambiente, conforme descrito por Montagner e colaboradores³⁰ (Fig. 2a). Além disso, sua distribuição ao longo da coluna d'água é afetada por alguns fenômenos (Fig. 2b), os quais são detalhados no artigo de revisão publicado por estes autores.

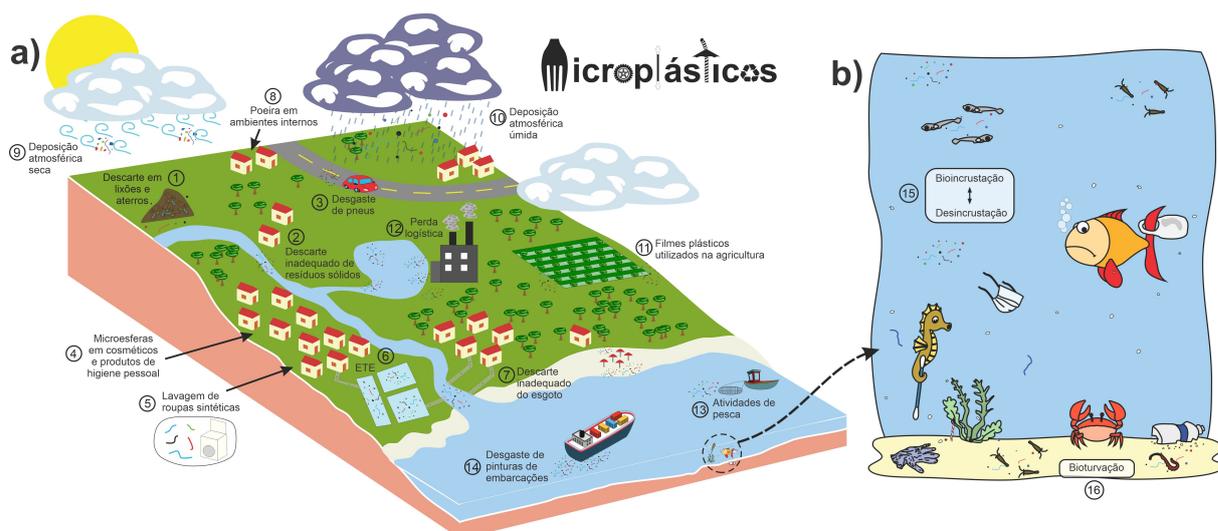


Figura 2 – (a) Exemplos de práticas e atividades responsáveis pelo aporte de microplásticos no ambiente e (b) fenômenos que afetam a distribuição dos plásticos na coluna d'água. Fonte: Montagner e colaboradores³⁰.

Vários tipos de polímeros são comumente encontrados em estudos sobre microplásticos, desde de polímeros apolares contendo somente carbono e hidrogênio em sua estrutura química, como PS (Fig. 3A), PE (Fig. 3B) e polipropileno-PP (Fig. 3C), até polímeros com grupos funcionais polares, como poliésteres e poliamidas. As duas resinas plásticas mais consumidas no mundo são o PE e o PP, sendo que no Brasil correspondem a 32,8% e 20,1% do consumo nacional, respectivamente. O PS encontra-se em quarto lugar, correspondendo a 9,9% do consumo nacional³¹. Esses três polímeros são responsáveis por grande parte da poluição plástica, visto que são os mais utilizados na fabricação de plásticos de uso único, os quais têm sido alvo de diversas políticas públicas visando a redução de seu uso ao redor do mundo^{32,33}.

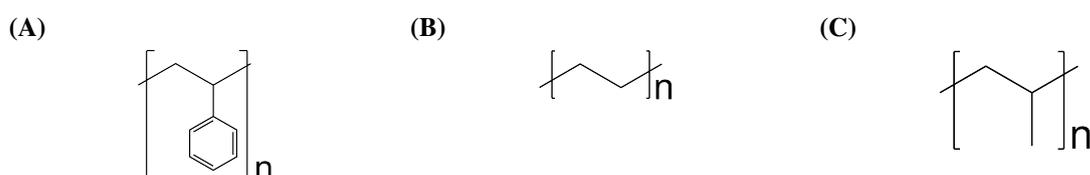


Figura 3 – Estrutura molecular do (A) poliestireno-PS, (B) polietileno-PE e (C) polipropileno-PP.

Os poliésteres apresentam o grupo funcional éster na estrutura química do polímero e possuem grande relevância, pois são utilizados tanto na indústria de embalagens quanto na indústria têxtil. Dentre os poliésteres, destaca-se o poli(tereftalato de etileno)-PET (Fig. 4A) (número CAS 25038-59-9), a quinta resina plástica mais consumida no Brasil (8,5%)³¹. Esse polímero apresenta o maior índice de reciclagem a nível nacional, com mais de 54% de PET reciclado pós-consumo⁷. Outro tipo de polímero bastante utilizado nos setores têxtil e automotivo são as poliamidas, as quais apresentam o grupo funcional amida na estrutura

química do polímero. Esse polímero pode ser encontrado na forma de estruturas alifáticas ou aromáticas, originando assim diferentes tipos de poliamidas, por exemplo a poliamida/nylon 6 (número CAS 25038-54-4) (Fig. 4B), referida a partir daqui como PA. O uso da PA na confecção de redes e linhas de pesca impacta diretamente na ocorrência de microplásticos no meio aquático. Ela tem sido encontrada com frequência em ambientes marinhos, inclusive no trato gastrointestinal de organismos^{34,35}.

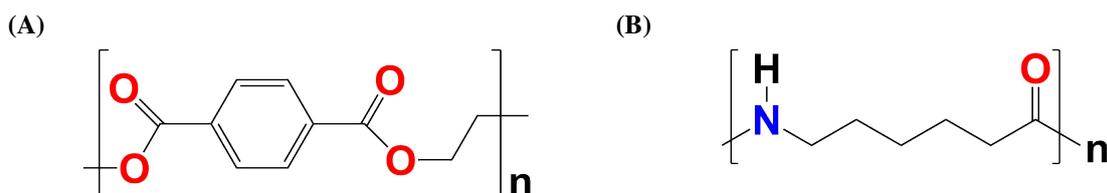


Figura 4 – Estrutura molecular do (A) poli(tereftalato de etileno)-PET e da (B) poliamida 6-PA.

As fibras de tecidos sintéticos são um tipo de microplástico que têm ganhado bastante evidência. A maior parcela de microplástico secundário nos oceanos é oriunda de fibras têxteis, correspondendo a 35% do aporte global e considerada a principal fonte de microplástico no ambiente³⁶. Seu descarte em sistemas aquáticos ocorre, principalmente, através dos processos de lavagem de roupas. Estudos estimam que mais de 1900 fibras podem se desprender de uma única peça de roupa durante o processo de lavagem³⁷. Assim, devido ao seu formato alongado, as fibras são facilmente ingeridas por organismos aquáticos, possuindo a capacidade de se enovelarem no sistema gastrointestinal, resultando em efeitos fisiológicos negativos a essas espécies³⁸.

2.2. MICROPLÁSTICOS COMO VETORES DE CONTAMINANTES

No primeiro trabalho que relatou a presença de plástico no ambiente, os autores sugeriram que as partículas encontradas poderiam servir como uma fonte de deposição de organismos, além de servirem como uma fonte de liberação de compostos usados como aditivos em plásticos, como as bifenilas policloradas (PCBs, *polychlorinated biphenyls*). Carpenter e colaboradores³⁹ conseguiram comprovar a existência de bactérias depositadas na superfície de esferas de PS encontradas em águas costeiras da Nova Inglaterra, EUA. Além disso, também quantificaram PCBs na concentração de 5 ppm nessas esferas. Uma iniciativa mundial de monitorar os níveis de alguns contaminantes associados em *pellets* teve início em 2006, com a criação do projeto *International Pellet Watch*. Com isso, estão disponíveis para consulta pública alguns resultados de concentração de poluentes orgânicos persistentes (POPs, *persistent organic pollutants*), como os pesticidas hexaclorociclohexano (HCH), *p,p'*-diclorodifeniltricloroetano (DDT) e seus metabólitos diclorodifenildicloroetileno (DDE) e diclorodifenildicloroetano (DDD), e dos produtos industriais nonilfenol e PCBs associados a *pellets* coletados em vários países, incluindo o Brasil⁴⁰.

Assim, devido aos microplásticos coexistirem no ambiente com outros compostos, eles podem agir como carreadores ou vetores de contaminantes através de processos de sorção. É importante destacar que a sorção compreende os processos de adsorção, em que a interação do contaminante ocorre somente na superfície do microplástico e de absorção, em que o contaminante é incorporado dentro da partícula de microplástico⁴¹. A absorção envolve a partição das moléculas do contaminante em uma matriz sorvente, mantendo as moléculas dissolvidas e retidas apenas por forças relativamente fracas, por exemplo van der Waals (vdW). Por sua vez, a adsorção pode envolver uma ampla variedade de forças de interação, incluindo vdW, interações iônicas, estéricas, π - π e ligações covalentes. Essa partição é fortemente influenciada pela hidrofobicidade do contaminante, expulsando-o para fora da água e levando-o para dentro do microplástico. Além disso, a sorção pode ser classificada como sendo física (fisissorção), em que há a predominância de forças intermoleculares, como as de van der Waals (dipolo-dipolo e dipolo induzido) ou química (quimissorção) envolvendo a formação de ligações químicas com o microplástico^{42,43}. Assim, a sorção configura um processo complexo, em que um único tipo de sorção pode não representar o sistema como um todo, sendo impossível distinguir entre adsorção e absorção, pois ambas podem ocorrer simultaneamente^{44,45}. Portanto, neste trabalho será utilizado o termo “sorção” para se referir às interações no sistema microplástico-contaminante.

Contaminantes orgânicos e inorgânicos são alvos de estudo envolvendo a sorção em microplásticos. Os mecanismos sobre a sorção de diferentes metais em microplásticos, bem como sobre a capacidade de lixiviação de alguns aditivos metálicos utilizados na fabricação dos plásticos têm sido elucidados em alguns estudos⁴⁶⁻⁴⁸. O mesmo vem sendo observado para contaminantes orgânicos das mais diferentes classes e composições químicas, como pesticidas, hormônios, fármacos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs, *polycyclic aromatic hydrocarbons*), PCBs, compostos de uso industrial, entre outros^{41,49}. Com isso, alguns fatores responsáveis pela capacidade de sorção dos microplásticos em ambientes aquáticos são definidos e detalhados a seguir.

2.2.1. Propriedades do sorvente - microplástico

A composição química do microplástico influencia diretamente na capacidade de sorção devido aos tipos de interações que podem ocorrer nos grupos funcionais. Polímeros apolares podem interagir com outros compostos via interações hidrofóbicas. Assim, compostos mais hidrofóbicos tendem a interagir mais fortemente com esses tipos de microplásticos. Além disso, o PS pode apresentar interação do tipo π - π com compostos que também tenham anel aromático em sua estrutura. Essa interação foi observada por Wan e colaboradores⁵⁰, em que a sorção do antibiótico tetraciclina foi investigada em microplásticos de PS. Interações eletrostáticas também ocorrem com frequência em sistemas microplástico-contaminante devido às diferenças de densidade de carga entre essas duas moléculas⁴⁴.

A inclusão de grupos polares na estrutura molecular dos polímeros pode ocasionar

alterações significativas na capacidade de interação com outros compostos. Por exemplo, na PA, a inserção de um grupo -NH permite que esse microplástico se comporte comoceptor ou doador de ligação de hidrogênio. Ligações de hidrogênio foram sugeridas como sendo responsáveis, juntamente com interações hidrofóbicas, pela sorção de três diferentes hormônios com grupos -OH em microplástico de PA⁵¹. Além disso, o grupo -C=O da PA também é capaz de atuar comoceptor de ligação de hidrogênio. Essas ligações também foram evidenciadas em microplástico de PET, por exemplo, conforme evidenciado em um estudo teórico que avaliou a sorção de bisfenol A nesse microplástico⁵².

No ambiente, os microplásticos estão sujeitos a vários processos de intemperismo, incluindo radiação ultravioleta (UV), biodegradação, abrasão física e oxidação química. O processo de oxidação durante a degradação produz grupos funcionais contendo oxigênio (carboxila, hidroxila, cetona e éster) na estrutura do polímero, aumentando sua hidroflicidade, polaridade e as cargas na superfície dos microplásticos. Além disso, a degradação pode promover um aumento na área superficial do microplástico, a qual também é um fator que influencia a capacidade sorptiva. Por exemplo, Zhang e colaboradores⁵³ compararam a sorção do antibiótico oxitetraciclina utilizando espumas de PS coletadas na praia e espumas do mesmo polímero adquiridas comercialmente, observando uma maior capacidade de sorção para as espumas ambientalmente degradadas, as quais apresentaram uma área superficial específica de aproximadamente 4 vezes maior do que as comerciais. Por outro lado, a inclusão dos grupos polares durante o processo de degradação dos microplásticos pode reduzir a afinidade de sorção de contaminantes mais hidrofóbicos. Esse comportamento foi observado por Udenby e colaboradores⁵⁴, em que foi comparada a sorção dos PAHs fenantreno e fluoranteno em microplásticos de PE virgens e degradados. Os autores não conseguiram observar diferenças significativas na sorção de fluoranteno nas duas condições, embora os microplásticos degradados tenham apresentado uma área superficial maior do que os microplásticos virgens. Assim, sugere-se que o aumento da área superficial associada ao PE degradado tem um impacto positivo na capacidade de sorção, porém esse impacto é moderado quando se consideram compostos mais hidrofóbicos.

2.2.2. Propriedades do sorvato - contaminante

A hidrofobicidade dos contaminantes pode indicar a preferência pela fase aquosa ou pela fase sorvente do microplástico. O coeficiente de partição octanol-água representa a razão das concentrações de um composto (não ionizado) entre duas fases, sendo uma octanol e a outra água (referido aqui como $\log K_{OW}$). Tanto o caráter polar quanto hidrofóbico de um composto são razoavelmente descritos por essa constante. Valores positivos para $\log K_{OW}$ indicam algum caráter hidrofóbico e compostos com valores mais baixos ($\log K_{OW} < 2$) ou negativos são frequentemente indicados como polares, embora não haja nenhuma relação direta entre o K_{OW} e a distribuição de carga na molécula⁵⁵. De maneira geral, observa-se uma tendência direta no aumento da sorção de compostos com $\log K_{OW}$ mais elevado, usualmente

com valores acima de 2. No entanto, demais parâmetros tanto do meio aquático quanto do sorvente devem ser levados em consideração quando essa tendência não é seguida⁵⁶. Por exemplo, ao avaliar a biodisponibilidade de 2 contaminantes aquáticos, o PAH fenantreno ($\log K_{OW} = 4,57$) e o hormônio 17α -etinilestradiol ($\log K_{OW} = 3,67$), Sleight e colaboradores⁵⁷ observaram que a biodisponibilidade do PAH foi maior do que a do hormônio. Isso indica que menos fenantreno foi sorvido por microplásticos de poli(cloreto de vinila)-PVC, mesmo o PAH apresentando maior valor de $\log K_{OW}$ do que o hormônio.

Os grupos funcionais e a propriedade iônica dos contaminantes também podem influenciar na sorção desses compostos pelos microplásticos. Por exemplo, a sorção do antibiótico oxitetraciclina em microplásticos de PS degradados foi atribuída a forma iônica do composto. Esse antibiótico apresenta-se em sua forma catiônica em $\text{pH} < 3,27$, aniônica em $\text{pH} > 7,32$ e zwitteriônica em pH entre 3,27 e 7,32⁵³. Relembrando que compostos zwitteriônicos são compostos neutros com carga formal oposta em átomos diferentes, podendo se comportar como ácidos ou bases⁴³. Nesse caso, foi observado que a maior eficiência de sorção ocorreu em $\text{pH} 5$, em que a repulsão eletrostática entre a superfície do microplástico e a oxitetraciclina na forma zwitteriônica foi mínima, indicando que a interação eletrostática pode ter regulado a sorção⁵³.

2.2.3. Propriedades do meio aquático

O efeito do pH do meio aquático está diretamente relacionado às características de ionização dos compostos que irão interagir com os microplásticos, podendo também afetar a distribuição de cargas na superfície dos polímeros⁵⁸. Por exemplo, Wang e colaboradores⁵⁹ mostraram que quanto menor o pH , maior o grau de protonação do PE, seguido do PS, e quase nenhuma protonação do PVC. Assim, as capacidades de sorção do ácido perfluorooctanessulfônico (PFOS), em sua forma aniônica em todos os valores de pH s investigados, em microplásticos de PE e PS foram maiores com a diminuição do pH , a qual favorece a distribuição de cargas positivas na superfície dos microplásticos. Por outro lado, a sorção de perfluorooctano sulfonamida (FOSA), um composto neutro na faixa de $\text{pH} 3-7$, não foi influenciada pelas alterações no pH do meio. Por outro lado, se os valores de pH do ambiente excederem o pH , no qual a carga da superfície do microplástico é igual a zero, denominado como ponto de carga zero (PZC, *point of zero charge*), o microplástico será carregado negativamente, atraindo eletrostaticamente contaminantes com carga positiva^{58,60}. Em geral, o PZC dos microplásticos é inferior a 7,0, conforme reportado por alguns trabalhos^{56,61}, portanto, a superfície dos microplásticos tende a apresentar carga negativa nos ambientes aquáticos.

A força iônica do meio é um parâmetro que também pode afetar as interações no sistema microplástico-contaminante. Conforme discutido anteriormente, a superfície negativamente carregada dos microplásticos pode ser perturbada com o aumento da salinidade no meio. Os cátions, por exemplo Na^+ e Ca^{2+} , podem ser eletrostaticamente atraídos pelos

sítios ativos de ligação, reduzindo os locais disponíveis para a sorção dos compostos e promovendo uma competição sortiva⁴⁹. Além disso, a dissolução de sais aumenta a viscosidade da matriz, dificultando a transferência de massa das moléculas para a superfície dos microplásticos, enquanto as espécies iônicas acessam mais facilmente os sítios de ligação do que as espécies moleculares. Um efeito contrário pode ocorrer e promover um aumento na sorção de contaminantes pelos microplásticos, pois a solubilidade desses compostos em solução pode diminuir com o aumento da salinidade do sistema (*salting-out*)⁴¹.

A matéria orgânica dissolvida desempenha um papel importante na capacidade sortiva dos microplásticos em matrizes ambientais aquáticas. A matéria orgânica é composta por um conjunto complexo de moléculas orgânicas heterogêneas que variam muito em composição e massa molecular, contendo inúmeros grupos funcionais que podem interagir tanto com os microplásticos, quanto com os outros compostos presentes no meio⁶². Assim, como a massa molecular da matéria orgânica é geralmente maior do que a maioria dos outros compostos orgânicos, suas moléculas podem interagir com os sítios ativos ou cobrir a superfície dos microplásticos, inibindo a sorção de outros contaminantes. Shen e colaboradores⁶³ revelaram que a presença de ácido húmico na superfície de microplásticos foi responsável pela diminuição na sorção do antibiótico tetraciclina, devido à ocupação dos sítios de sorção dos microplásticos e ao aumento da hidrofobicidade da superfície.

Além disso, no ambiente, os microplásticos estão suscetíveis ao desenvolvimento de microorganismos em sua camada superficial, denominada biofilme. Os biofilmes são compostos por uma ou mais comunidades biológicas, incluindo bactérias, fungos, algas e protozoários. Com a proliferação desses organismos, a capacidade de sorção dos microplásticos é afetada e pode, muitas vezes, ser aumentada consideravelmente, devido à excreção de uma substância polimérica extracelular (EPS, *extracellular polymeric substance*)^{58,64}. Essa substância é composta por polissacarídeos, proteínas, lipídios e outros biopolímeros, como ácido húmico, fornecendo muitos sítios disponíveis para interações, como carboxila, hidroxila, acetil e fosfato. Por exemplo, Wang e colaboradores⁶⁵ verificaram que sorção do antibiótico tetraciclina foi cerca de 3 vezes superior em microplásticos de PE recobertos com biofilme do que em microplásticos de PE virgens. A formação do biofilme também está atrelada à alteração na densidade das partículas e, conseqüentemente, sua distribuição ao longo da coluna d'água⁶⁶.

2.3. PESTICIDAS, FÁRMACOS E HORMÔNIOS ASSOCIADOS A MICROPLÁSTICOS

Como comentado anteriormente, os microplásticos podem se associar com diversos tipos de compostos, tanto inorgânicos quanto orgânicos. Dentre os contaminantes orgânicos, destacam-se aqui três classes diferentes que compreendem um extenso número de compostos, os pesticidas, os fármacos e os hormônios. Para este trabalho foram selecionados cinco compostos frequentemente detectados em compartimentos aquáticos e com propriedades

físico-químicas distintas, as quais serão detalhadas a seguir.

2.3.1. Pesticidas

Os pesticidas são contaminantes emergentes frequentemente detectados em todos os compartimentos ambientais. Dados de ocorrência de pesticidas em sistemas aquáticos têm sido reportados ao redor mundo, incluindo água potável e água subterrânea⁶⁷. Para este trabalho foram escolhidos dois pesticidas pertencentes a classes químicas diferentes. A atrazina-ATZ ($C_8H_{14}ClN_5$, nome IUPAC: 6-cloro-4-N-etil-2-N-propan-2-il-1,3,5-triazina-2,4-diamina, número CAS: 1912-24-9) é um herbicida da classe das triazinas com uso pré e pós emergente, ou seja, é usado antes e/ou depois do aparecimento de plantas daninhas nas culturas agrícolas. Esse herbicida é um dos mais utilizados no controle de plantas daninhas de folhas largas e é aplicado principalmente em culturas de milho, soja e cana de açúcar. No entanto, segundo a monografia publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)⁶⁸, a ATZ tem seu uso autorizado em outras culturas, como abacaxi e sorgo, bem como para aplicação não agrícola, sendo utilizada em gramados, pastagens, culturas de pinus, seringueira e sisal. O uso não agrícola desse pesticida possibilita sua ocorrência em ambientes urbanos, inclusive no esgoto bruto e tratado⁶⁹. Embora seu uso seja banido na União Europeia desde 2003, a ATZ continua sendo usada em países como EUA, China e Brasil. Em 2021 foi o quinto pesticida mais vendido no Brasil, com mais de 37 mil toneladas de ingrediente ativo comercializadas⁷⁰, representando quase metade da produção mundial⁷¹.

A ATZ apresenta uma solubilidade considerável em água, cerca de 33 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e é classificada como um composto pouco hidrofóbico, com um $\log K_{OW}$ igual a 2,61⁷². Além disso, comporta-se como um herbicida básico com pK_a igual a 1,7, ou seja, sua forma neutra é capaz de receber prótons formando íons com carga positiva, conforme demonstrado no equilíbrio de dissociação (Fig. 5). Em ambiente com pH superior ao seu pK_a , a ATZ estará predominantemente em sua forma neutra.

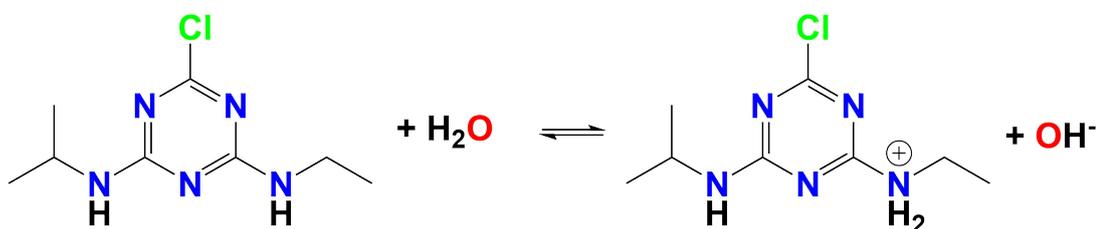


Figura 5 – Equilíbrio de dissociação ácido/básico da atrazina-ATZ em água.

Seidensticker e colaboradores⁷³ não identificaram influência do pH na sorção de ATZ em microplásticos de PE e PS. Estudos sobre a sorção de ATZ em microplásticos apresentam resultados bastante divergentes. Em alguns casos foram observadas frações significativamente altas de ATZ sorvidas pelos mais diferentes tipos de microplásticos⁷⁴⁻⁷⁷. Por outro lado, trabalhos em que pouca ou nenhuma quantidade de ATZ foi sorvida também são

encontrados⁷⁸⁻⁸⁰. Esse contraste pode ser atribuído às condições experimentais em que os estudos foram realizados, visto que não existe um protocolo padrão para os ensaios de sorção envolvendo microplásticos.

O outro pesticida escolhido para o estudo de associação aos microplásticos foi um fungicida da classe dos triazóis, o tebuconazol-TEB ($C_{16}H_{22}ClN_3O$, nome IUPAC: 1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1,2,4-triazol-1-ilmetil)pentan-3-ol, número CAS: 107534-96-3). O TEB tem uma aplicabilidade agrícola muito maior do que a ATZ, sendo utilizado em culturas de legumes, verduras, frutas e cereais diversos. Em 2021, ele foi o vigésimo pesticida mais vendido no Brasil, com mais de 5 mil toneladas de ingrediente ativo comercializadas.⁷⁰ O TEB apresenta um valor de $\log K_{OW}$ igual a 3,7 e uma solubilidade em água de 36 mg L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁷². Esse pesticida comporta-se como um fungicida ácido com pK_a igual a 5,0, ou seja, sua forma neutra é capaz de doar um próton formando íons com carga negativa, conforme visualizado na Fig. 6. Tanto a ATZ quanto o TEB podem ser comercializados como composto isolado ou combinado com outros pesticidas de classes diferentes. Além disso, ambos são conhecidos por apresentarem efeitos adversos em diferentes organismos aquáticos e se comportarem como desreguladores endócrinos⁸¹.

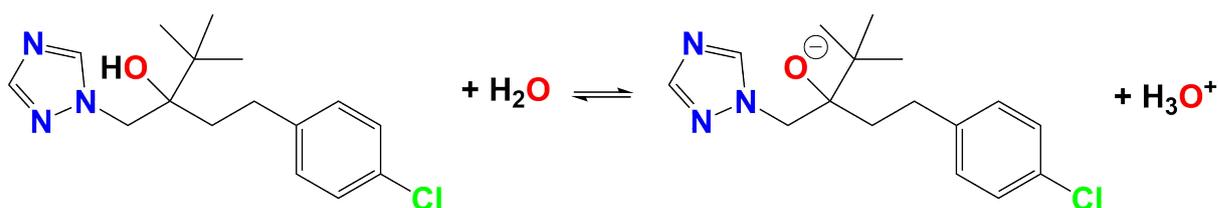


Figura 6 – Equilíbrio de dissociação ácido/básico do tebuconazol-TEB em água.

Estudos de sorção realizados em água ultrapura já mostraram que o TEB tende a sorver mais em microplásticos de PA do que em microplásticos mais apolares, como PS e PP. Além disso, o pH e a salinidade do meio aquoso desempenharam um papel importante na sorção do TEB, conforme mostrado no trabalho de Cui e colaboradores⁸². Uma fração maior de TEB foi sorvida em PE em pH neutro e em PS em pH ácido⁷³. Wang e colaboradores⁷⁵ investigaram a sorção de 8 pesticidas em ambientes aquáticos, com e sem a presença de microplásticos de PE, e notaram que o TEB foi um dos pesticidas que apresentou maior fração sorvida.

2.3.2. Fármacos

Uma infinidade de fármacos têm sido encontrada em sistemas aquáticos devido à ineficiência ou ausência dos sistemas de tratamento, sendo o esgoto a principal via de aporte desses compostos no ambiente. Um fármaco muito utilizado como indicador de atividade antrópica no ambiente é a cafeína-CAF ($C_8H_{10}N_4O_2$, nome IUPAC: 1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona, número CAS: 58-08-2)⁸³. A CAF é usada em associação a uma variedade de medicamentos, principalmente analgésicos. Além disso, a CAF também é utilizada como bebida estimulante (café, chá, chimarrão e refrigerante) e parte da quantidade

consumida que não é metabolizada pelo organismo tem o esgoto como destino. Assim, altas concentrações de CAF, que chegam a atingir a ordem de mg L^{-1} , foram quantificadas em sistemas aquáticos⁸⁴. A CAF é um composto muito solúvel em água ($21,7 \text{ g L}^{-1}$) e apresenta um $\log K_{OW}$ de $-0,07$, indicando que possui grande hidrofiliidade⁷². É um contaminante ácido com pKa igual a 14 , ou seja, sua forma neutra é capaz de doar prótons formando íons com carga negativa, conforme demonstrado no equilíbrio de dissociação (Fig. 7). Em ambiente com pH inferior ao seu pKa , a CAF estará predominantemente em sua forma neutra.

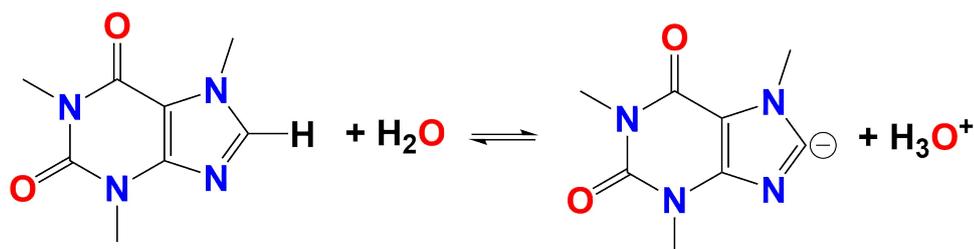


Figura 7 – Equilíbrio de dissociação ácido/básico da cafeína-CAF em água.

A sorção de CAF em microplásticos de PS foi estudada com a abordagem teórica, apresentando pouca interação com esse tipo de polímero⁸⁵. O mesmo foi observado experimentalmente, em que o PS não foi capaz de sorver a CAF e pouca fração foi sorvida em microplásticos de PE⁷³. Portanto, ainda há uma lacuna no entendimento sobre a sorção de CAF em microplásticos.

2.3.3. Hormônios

Os hormônios escolhidos para fazerem parte desse trabalho foram a progesterona-PGT ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, nome IUPAC: (8S,9S,10R,13S,14S,17S)-17-acetil-10,13-dimetil-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-dodecahidrociclopenta[a]fenantren-3-ona, número CAS: 57-83-0) (Fig. 8A) e a testosterona-TTR ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, nome IUPAC: (8R,9S,10R,13S,14S,17S)-17-hidroxi-10,13-dimetil-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-dodecahidrociclopenta[a]fenantren-3-ona, número CAS: 58-22-0) (Fig. 8B). Esses compostos pertencem à classe dos hormônios esteroidais e são classificados como contaminantes emergentes. Assim como os fármacos, a sua ocorrência no ambiente está associada ao aporte de esgoto. Tem-se discutido na literatura que baixas concentrações desses contaminantes são capazes de causar efeitos adversos na biota devido a sua ação como disruptores endócrinos. A TTR apresenta uma solubilidade em água de $23,4 \text{ mg L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e um $\log K_{OW}$ igual a $3,32$ ⁷². Por outro lado, dos contaminantes avaliados, a PGT é o composto menos solúvel em água ($8,8 \text{ mg L}^{-1}$) e o que apresenta o maior valor de $\log K_{OW}$ ($3,87$)⁷².

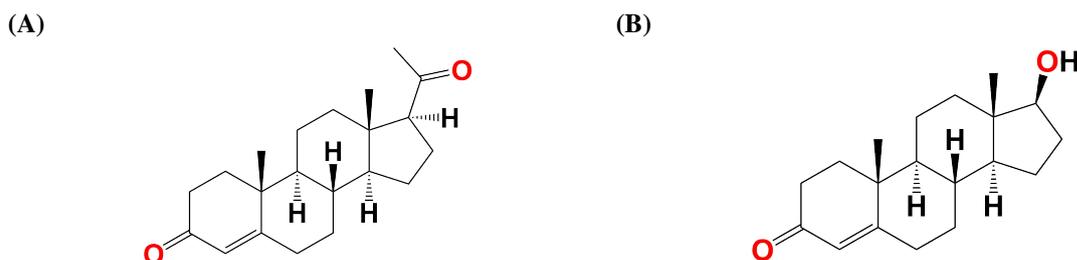


Figura 8 – Estrutura molecular da progesterona-PGT (A) e testosterona-TTR (B).

A sorção de PGT em microplásticos de PE, PP e PS foi estudada por Siri e colaboradores⁸⁶. Os autores observaram uma eficiência de sorção ligeiramente maior para o PE e PS. Os primeiros dados experimentais e teóricos sobre a sorção de PGT e TTR em microplásticos de PA foram publicados recentemente⁸⁷, como resultado parcial do presente trabalho. No entanto, ainda não há na literatura nenhum trabalho sobre a avaliação desses hormônios em microplásticos de PET.

2.4. SORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS

Atualmente, a elucidação dos mecanismos de sorção vem sendo estudada utilizando abordagens experimentais e teóricas, tornando-se um ramo de pesquisa com grande notoriedade. Experimentalmente, a análise da sorção pode ser realizada tanto no polímero, através de métodos diretos, quanto na fase aquosa, por métodos indiretos⁸⁸. Algumas técnicas têm sido utilizadas para quantificar a porção sorvida no plástico, como a espectrometria de cintilação em meio líquido utilizando compostos radiomarcados. Por exemplo, Bakir e colaboradores⁸⁹ investigaram a sorção de um PAH, o fenantreno, e o DDT em microplásticos de PVC e PE utilizando essa técnica. A concentração de fenantreno e DDT foi determinada na fase aquosa e nas partículas pela contagem do decaimento β dos radioisótopos ^3H -fenantreno e $^{14}\text{C}_{4,4'}$ -DDT.

As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas para a análise da fase aquosa dos experimentos de sorção com microplásticos. No entanto, a cromatografia gasosa (GC, *gas chromatography*) pode ser utilizada nos métodos diretos. Acoplada a um pirolisador, ela é capaz de identificar compostos sorvidos nas partículas a partir dos produtos de decomposição térmica gerados após a queima dos microplásticos⁹⁰. Reichel e colaboradores⁹¹ conseguiram quantificar traços dos contaminantes orgânicos fenantreno, α -cipermetrina e triclosan em microplásticos de PE, PS e poli(metacrilato de metila)-PMMA. Além disso, a GC também pode ser utilizada na determinação de compostos voláteis na fase aquosa de experimentos de sorção⁹². A cromatografia líquida (LC, *liquid chromatography*) também é utilizada como método indireto na determinação da sorção de diversos compostos não voláteis, como fármacos, hormônios, pesticidas, compostos industriais, entre outros⁹⁰.

Do ponto de vista experimental, existe uma grande diversidade nas condições utilizadas nos experimentos de sorção, bem como nas características dos microplásticos. Fatores esses

que contribuem significativamente com os resultados obtidos nesses experimentos, conforme já discutido anteriormente. Essa diversidade é justificada devido à falta de um protocolo padrão para os estudos de sorção com microplásticos. Um resumo contendo as condições experimentais e as características dos microplásticos utilizados em experimentos de sorção com os cinco contaminantes selecionados para este trabalho pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais dos estudos de sorção em microplásticos com os contaminantes atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT.

Contaminante	Microplástico	Características dos microplásticos	Condições experimentais	Ref.
ATZ	PE e PVC	Tamanho: 1,2 mm	Concentração microplástico: 200 g L ⁻¹ Concentração ATZ: 20 mg L ⁻¹ em água ultrapura Agitador 200 rpm 25 °C Análise indireta por HPLC-UV	74
ATZ	PE, PP, PS, PMMA, PET, PLA, ABS, PA	Tamanho: < 500 µm Área superficial: PE (1,3-2,3 m ² g ⁻¹), PP (1,1-1,7 m ² g ⁻¹), PS (1,7-4,3 m ² g ⁻¹), PMMA (1,7-2,3 m ² g ⁻¹), PET (1,6 m ² g ⁻¹), PLA (1,0-1,4 m ² g ⁻¹), ABS (1,4 m ² g ⁻¹), PA (1,0-1,2 m ² g ⁻¹)	Concentração microplástico: 1,5 g L ⁻¹ Concentração ATZ: 5 µg L ⁻¹ Agitador orbital 150 rpm 25 °C Análise indireta por LC-MS/MS	76
ATZ	PE, PVC, PET	Tamanho: 250-300 µm (PE), < 5 mm (PVC e PET)	Concentração microplástico: 10 g L ⁻¹ Concentração ATZ: 2,5 µg L ⁻¹ Agitador a 5 °C	78
ATZ	PE, PP e PS	Tamanho: < 178 µm Área superficial: PE (1,729 m ² g ⁻¹), PP (1,504 m ² g ⁻¹) e PS (1,556 m ² g ⁻¹)	Análise direta por espectrometria de cintilação em meio líquido Concentração microplástico: 0,4 g L ⁻¹ Concentração ATZ: 5 mg L ⁻¹ Agitador 150 rpm 25 °C Análise indireta por HPLC	77
ATZ	PE, PP, PET, PS e PVC	Tamanho: 2,7-4,3 mm	Concentração microplástico: 1 g L ⁻¹ Concentração ATZ: 1 mg L ⁻¹ em água ultrapura Agitador rotatório 5 rpm Análise indireta por HPLC-UV	79
ATZ	PBS, PCL, PU e PS	Tamanho: 150-200 µm Área superficial: PBS (0,04 m ² g ⁻¹), PU (0,10 m ² g ⁻¹) e PS (0,19 m ² g ⁻¹)	Concentração microplástico: não informado Concentração ATZ: 5 mg L ⁻¹ Agitador 180 rpm 25 °C Análise indireta por HPLC-UV	80
ATZ e TEB	PE	Tamanho: 40-48 µm	Concentração microplástico: 2 g L ⁻¹ , 5 g L ⁻¹ e 10 g L ⁻¹ em água ultrapura Concentração ATZ e TEB: 100 µg L ⁻¹ Agitador 180 rpm 25 °C Análise indireta por LC-MS/MS	75
ATZ, CAF e TEB	PE e PS	Tamanho: 260 µm (PE), 250 µm (PS)	Concentração microplástico: 1,0 g L ⁻¹ Concentração ATZ, CAF e TEB: 5 µg L ⁻¹ em água ultrapura Agitador horizontal 150 rpm 20 °C Análise indireta por LC-MS/MS	73
ATZ, TTR e PGT	PA	Tamanho: < 106 µm	Concentração microplástico: 10 g L ⁻¹ Concentração ATZ, TTR e PGT: 1 mg L ⁻¹ em água ultrapura Agitador roto torque 80 rpm 20 °C Análise indireta por LC-MS/MS	Este trabalho
TEB	PA, PS e PP	Tamanho: 74-150 µm Área superficial: PA (1,924 m ² g ⁻¹), PS (0,774 m ² g ⁻¹), PP (0,418 m ² g ⁻¹)	Concentração microplástico: 1,0 g L ⁻¹ Concentração TEB: 5 mg L ⁻¹ em água ultrapura Agitador orbital 190 rpm 25 °C Análise indireta por HPLC	82
PGT	PE, PP e PS	Tamanho: 1200 µm (PE), 1000 µm (PP), 350 µm (PS)	Concentração microplástico: 1,0 g L ⁻¹ Concentração PGT: 10 mg L ⁻¹ em água superficial artificial Análise indireta por LC-MS/MS	86

poli(éstero de vinilo)-PVC, polipropileno-PP, poliestireno-PS, polif(metilmetacrilato)-PMMA, poli(tereftalato de etileno)-PET, poli(ácido láctico)-PLA, acrílonitrila-butadieno-estireno-ABS, poliamida-PA, poli(butieno)-PBS, policaprolactona-PCL, poliuretano-PU, *high performance liquid chromatography*-HPLC, ultravioleta-UV, cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial-LC-MS/MS

Os parâmetros mais comuns ao estudar a sorção de compostos, orgânicos e inorgânicos, em microplásticos são a análise cinética e as isotermas de sorção. Os modelos cinéticos mais utilizados para descrever a quantidade de contaminante sorvida em função do tempo de contato nos estudos com microplástico são o de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), representados pelas Eqs. 1 e 2, respectivamente, em sua forma não linearizada^{61,93}. Nas equações citadas, q_t é a quantidade de contaminante sorvida no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de contaminante sorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 e k_2 são as constantes de sorção do modelo PPO e PSO, em h^{-1} e $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente, e t é o tempo de contato entre o contaminante e o microplástico (h). A fisissorção é melhor representada pelo modelo de PPO, em que a velocidade de sorção é proporcional ao número de sítios livres do sorvente. O modelo PSO é o mais utilizado para descrever os processos de quimissorção e pode indicar também, que a taxa de sorção é dependente da capacidade de sorção do microplástico e independente da concentração de contaminante em solução^{42,94}.

$$\text{PPO: } q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$\text{PSO: } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

Diversos modelos de isoterma são aplicados nos estudos de sorção envolvendo microplástico. No entanto, os mais comuns e que se ajustam bem aos dados experimentais são o de Langmuir e o de Freundlich⁹⁵. O modelo de Langmuir é bastante utilizado em experimentos envolvendo uma série de sorventes na interface sólido-líquido, embora inicialmente tenha sido desenvolvido para a interface gás-sólido⁹⁴. Esse modelo assume que o contaminante é sorvido de forma homogênea na superfície do microplástico em um número finito de sítios ativos, formando uma monocamada. A Eq. 3 representa o modelo de Langmuir de forma não linearizada. Nessa equação, q_m é a quantidade máxima de contaminante sorvido (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração em solução do contaminante no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A tendência da isoterma de Langmuir pode ser avaliada através do fator de separação (R_L), obtido a partir da Eq. 4, em que C_0 refere-se à concentração inicial do contaminante em solução (mg L^{-1}). R_L é um valor adimensional e representa um processo favorável quando está entre 0 e 1. Se R_L for maior do que 1, então o processo é desfavorável^{94,96}.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Por outro lado, a isoterma de Freundlich, representada pela Eq. 5 não linearizada, assume que na sorção ocorre a formação de uma multicamada. É um modelo bastante aceito

para sistemas de sorção em que os sítios ativos do microplástico são heterogêneos. Na equação de Freundlich, K_F é a constante de Freundlich ($L g^{-1}$) e n_F é o índice de concentração de Freundlich (adimensional).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

Além dos parâmetros experimentais e análises de cinética e isoterma, cálculos teóricos têm sido utilizados para descrever as interações entre os microplásticos e os contaminantes. A sorção de fármacos e produtos de higiene pessoal, incluindo a CAF, em microplásticos de PS foi estudada recentemente através de simulações de dinâmica molecular por Cortés-Arriagada e colaboradores⁸⁵. Os autores observaram que as interações entre o PS e os contaminantes com $pK_a > 5$ são governadas por um equilíbrio entre forças eletrostáticas e de repulsão, o que explica nesse caso, uma maior capacidade de sorção para esses compostos. Por outro lado, contaminantes com $pK_a < 5$ têm as interações eletrostáticas aumentadas, explicando assim um maior efeito de repulsão estérica e conseqüentemente menor sorção em microplásticos de PS. Além disso, foi relatado que a solubilidade do sistema microplástico-contaminante é aumentada quando comparada a solubilidade dos contaminantes isolados favorecendo a capacidade de co-transporte no meio aquoso. Essa mesma alteração na solubilidade de complexos microplástico de PS-contaminante foi observada em outro estudo envolvendo desreguladores endócrinos, como hormônios e bisfenol A⁹⁷. A sorção de triclosan foi estudada com a abordagem teórica em cinco microplásticos com composições químicas diferentes⁹⁸. Os autores notaram que a PA foi o microplástico que apresentou maior capacidade de sorção para esse composto devido a um aumento nas interações eletrostáticas. Assim, a combinação das abordagens experimental e teórica possibilita o acesso à informações relevantes sobre as interações entre microplásticos e contaminantes, contribuindo para a elucidação dos mecanismos que ocorrem nos sistemas aquáticos.

Com as recentes contribuições científicas encontradas na literatura sobre o potencial dos microplásticos de atuarem como vetores de contaminantes das mais diferentes classes, ficou evidente que aprofundar os estudos envolvendo essa temática traz respostas para perguntas ambientalmente relevantes. No entanto, uma grande parcela desses trabalhos estão focados em microplásticos de PP e PE, pois sua ocorrência em ambientes aquáticos é mais frequente. Por outro lado, poucos estudos dedicam-se à avaliação da capacidade de transporte de contaminantes por microplásticos de PA e PET, os quais também são ambientalmente relevantes, visto seus usos como fibras têxteis e embalagens, conforme já discutido anteriormente. Portanto, determinar não somente a capacidade de sorção para compostos específicos, mas também elucidar o tipo de interação entre as partículas e os contaminantes, torna-se fundamental para o entendimento da dinâmica no ambiente aquático.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi elucidar as interações entre os microplásticos de PA e PET com os contaminantes ATZ, CAF, TEB, TTR e PGT em ambiente aquático.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade de sorção/dessorção em microplásticos de PA virgem e degradada;
- Avaliar a influência da matriz aquática na capacidade de sorção de microplásticos de PA;
- Obter as energias de sorção e elucidar as interações do sistema PA-contaminante ATZ, PGT e TTR;
- Avaliar a capacidade de sorção em microplásticos de PET virgem em água ultrapura;
- Identificar e analisar os modelos cinéticos e isotermas de sorção mais adequados para descrever às interações microplástico-contaminante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Os *pellets* de PA e PET foram gentilmente cedidos pelo Laboratório de Polímeros do Instituto de Química (IQ) da Unicamp. A PA (Nylon 6 – Domamid 24) foi obtida da DOMO Chemicals, lote 35310, serial 006245543, código do produto 125-152, com propriedades descritas encontradas no Anexo 1. O PET foi obtido da Rhodia-ster, lote CS260, número de identificação SC249823. Os *pellets* foram então triturados em um moinho de facas (Marconi MA 580). Ar comprimido foi utilizado para limpeza do moinho e dos demais materiais para evitar contaminação cruzada. Após a moagem, os microplásticos foram separados de acordo com o tamanho de partícula utilizando uma peneira granulométrica de aço inox (Bertel ISO/ASTM 140) com abertura de 106 μm . Assim, somente a fração menor do que 106 μm foi encaminhada para a etapa de caracterização e posteriormente utilizada nos experimentos de sorção. As amostras foram acondicionadas separadamente em frascos de vidro com tampa de politetrafluoretileno (PTFE). Os frascos foram recobertos com papel alumínio e mantidos em dessecador até a utilização.

A morfologia dos microplásticos foi examinada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM, *scanning electron microscope*) (FEI Co. Quanta 250). Os grupos funcionais dos microplásticos foram caracterizados através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) (Agilent Cary 630) com a técnica de reflectância total atenuada (ATR, *attenuated total reflection*) utilizando um cristal de diamante na região espectral de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. A distribuição do tamanho de partícula foi realizada através da obtenção de imagens de cada tipo de microplástico por microscopia óptica (Nikon Eclipse E800) equipado com câmera (Infinity 1). Com isso, as imagens foram analisadas e cada partícula foi medida individualmente utilizando o software ImageJ 1.53t. A área superficial específica das partículas foi determinada a partir da equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) obtida das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , utilizando o equipamento Quantachrome NOVA4200e. Para essa análise, massas de 0,9167 g de PA e 1,0563 g de PET foram previamente degaseificadas a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 6 h. Todas as análises de caracterização dos microplásticos foram realizadas nos equipamentos disponíveis no IQ-Unicamp.

4.2. FOTODEGRADAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA

Os microplásticos de PA foram degradados em uma câmara de PP revestida com fita adesiva metalizada, contendo uma fonte de radiação de luz ultravioleta (UV). Utilizou-se uma lâmpada UV-C com comprimento de onda de 254 nm e potência de 18 W (Osram HNS L 18 W 2G11). Uma quantidade de aproximadamente 2,5 g de microplástico foi disposta em uma placa

de Petri de vidro (diâmetro 60 mm) e colocada dentro da câmara por um período aproximado de 9 dias. Durante esse período, os microplásticos foram expostos a radiação UV-C por um tempo médio diário de 7 h, sendo que nos demais períodos a lâmpada permaneceu desligada, totalizando ao final do experimento 66 h de exposição à radiação UV. A placa de Petri foi homogeneizada uma vez ao dia a fim de promover uma exposição uniforme. A caracterização da PA degradada foi verificada nas imagens obtidas através da SEM e nos espectros de FTIR.

4.3. COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Os estudos de sorção com os microplásticos de PA e PET foram realizados em água ultrapura (AU), obtida de um sistema de purificação (Merck Synergy UV) localizado no Laboratório de Química Ambiental (LQA). Além disso, outras três matrizes aquáticas foram utilizadas para avaliar a sorção em microplásticos de PA. Para isso, optou-se pela escolha de pontos de coleta com diferentes características físico-químicas e níveis de impacto antropogênico. Água subterrânea (AS) foi coletada na nascente do Ribeirão das Pedras (22°51'44.0"S 47°03'24.9"W, Campinas-SP), um local menos impactado e previamente monitorado pelo LQA⁹⁹. Um local mais impactado e também já estudado pelo LQA¹⁰⁰ foi escolhido para a coleta de água superficial (ASP), localizado no Rio Atibaia (22°52'41.7"S 46°57'56.5"W, Campinas-SP). Por fim, água do mar (AM) foi amostrada na praia da Enseada (23°59'10.8"S 46°13'13.6"W, Guarujá-SP). Todas as amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar, previamente descontaminados com água ultrapura, etanol e acetona, seguido de calcinação a 400 °C por 4 h.

Os parâmetros de condutividade (Digimed DM-32) e pH (Digimed DM-22) foram medidos imediatamente após a amostragem. As amostras foram filtradas a vácuo usando uma membrana de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro e tamanho de poro de aproximadamente 1,2 µm (Sartorius, grau 13400). A concentração dos analitos nas amostras de água foi determinada usando extração em fase sólida (SPE), seguida de determinação por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS), de acordo com um método previamente validado no LQA⁹⁹.

4.4. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CONTAMINANTES

Foram preparadas soluções estoque de cada contaminante isolado utilizando padrões analíticos sólidos de ATZ (Merck, pureza ≥ 98,0%), CAF (Merck, pureza ≥ 99,0%), TEB (Merck, pureza ≥ 98,0%), TTR (Merck, pureza ≥ 99,0%) e PGT (Merck, pureza ≥ 98,0%). Os padrões foram pesados em balança semi-micro analítica (Ohaus Discovery DV215CD) e dissolvidos em metanol grau HPLC (Merck, pureza ≥ 99,9%) a fim de obter uma concentração final de aproximadamente 400 mg L⁻¹. Essas soluções foram armazenadas em frascos de vidro âmbar em freezer. As diluições das soluções estoque nas diferentes matrizes aquáticas foram

preparadas no dia da realização de cada experimento utilizando uma proporção máxima de 2% (v/v) de metanol para evitar o efeito do solvente na sorção dos compostos. Nos experimentos com microplásticos de PA em AU foram avaliadas duas condições, a primeira com uma solução contendo uma mistura dos 5 compostos e a segunda com soluções de cada composto isolado, com o intuito de verificar possíveis efeitos competitivos no processo de sorção.

4.5. EXPERIMENTOS DE SORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

As condições experimentais para os testes de sorção, como massa de sorvente e volume de solução, foram definidas com base em artigos da literatura, visto que não existe nenhum protocolo padrão específico para ensaios de sorção com microplástico, conforme discutido anteriormente. Portanto, em todos os experimentos de sorção, 20 mg de microplástico e 2 mL de solução contendo os contaminantes foram adicionados a tubos de vidro de 10 mL com tampa de PTFE. Os tubos foram colocados em um agitador do tipo roto torque (Marconi MA161/ROTO) à temperatura ambiente (que se manteve na faixa de 20 °C). A velocidade de rotação do agitador foi ajustada de acordo com o polímero estudado. Assim, para os microplásticos de PA foi utilizada uma velocidade de 80 rpm e para os microplásticos de PET utilizou-se 40 rpm. Esse ajuste foi necessário, pois devido à diferença de densidade, os microplásticos de PET permanecem na superfície da água e ao utilizar uma menor velocidade de agitação, o contato deles com a água é mais eficaz. Por outro lado, os microplásticos de PA em solução aquosa permanecem no fundo do tubo e uma agitação mais rápida não interfere em seu contato com a água.

Para os experimentos de cinética com microplásticos de PA e PET foram adicionados 2 mL da solução contendo os contaminantes na concentração de 1,0 mg L⁻¹. Utilizou-se um tubo para cada tempo de coleta, totalizando onze tempos de contato entre o microplástico e os contaminantes, sendo esses: $t_1 = 0,5$ h, $t_2 = 1$ h, $t_3 = 2$ h, $t_4 = 3$ h, $t_5 = 6$ h, $t_6 = 12$ h, $t_7 = 24$ h, $t_8 = 48$ h, $t_9 = 72$ h, $t_{10} = 96$ h e $t_{11} = 108$ h. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e uma amostra no tempo inicial da análise foi utilizada como tempo zero (t_0). Além disso, foram inseridos tubos controle contendo somente a solução de contaminantes na respectiva matriz aquática, sem a presença de microplásticos, para verificar possíveis interferências, como a sorção no próprio tubo de vidro ou na tampa de PTFE e também na matéria orgânica do meio aquoso.

A sorção foi determinada pelo método indireto, através da análise da concentração de contaminante presente na fase aquosa. Para cada tempo de contato foi realizada uma diluição em vial de vidro âmbar com 700 µL de amostra e 300 µL de metanol. As amostras foram homogeneizadas em agitador (IKA Vortex 3) e a quantificação dos contaminantes foi realizada por LC-MS/MS, de acordo com o método descrito na seção 4.7. Antes da diluição, as amostras foram filtradas em um filtro de seringa de PTFE hidrofóbico de 0,22 µm de porosidade (Analítica) para interromper o processo de sorção e prevenir que partículas prejudicassem o sistema cromatográfico. Com isso, foi necessário avaliar a capacidade de retenção dos

contaminantes no filtro de seringa. Assim, utilizou-se uma solução em AU contendo os cinco contaminantes na mesma concentração e fator de diluição das amostras dos experimentos de sorção.

A quantidade de contaminante sorvida no tempo t (q_t) em mg g^{-1} foi calculada pela Eq. 6, onde C_0 é a concentração inicial do contaminante em solução (mg L^{-1}), C_t é a concentração do contaminante em solução no tempo t (mg L^{-1}), V é o volume da solução de contaminante (L) e m é a massa de microplástico (g). O parâmetro q_e foi calculado para os dois modelos cinéticos de PPO e PSO, conforme as Eqs. 1 e 2, descritas na seção 2.2, utilizando o software Origin 8.1¹⁰¹.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (6)$$

A eficiência de sorção (ES), expressa em porcentagem, foi obtida a partir da razão entre a concentração de contaminante sorvida no tempo de equilíbrio (C_{solv}) em mg L^{-1} e a concentração inicial de contaminante (C_0) em mg L^{-1} , de acordo com a Eq. 7. A C_{solv} por sua vez foi obtida a partir da diferença entre C_0 e C_e .

$$ES = \frac{C_{solv}}{C_0} 100 \quad (7)$$

Foi calculada a competição entre os contaminantes que apresentaram sorção em microplásticos de PA em AU. Para isso foram utilizados os valores de q_e experimentais em um sistema contendo a mistura dos contaminantes ($q_{e,mist}$) e em um sistema contendo cada contaminante isolado ($q_{e,iso}$), de acordo com a Eq. 8.

$$\text{Competição} = \frac{q_{e,mist}}{q_{e,iso}} \quad (8)$$

Os experimentos de isoterma foram realizados somente com os microplásticos de PA, em sete níveis diferentes de concentração dos contaminantes, sendo esses $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os tubos contendo as diferentes concentrações de contaminantes foram mantidos sob agitação por 48 h (tempo de equilíbrio determinado previamente no experimento de cinética) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Esses experimentos também foram realizados em triplicata. Após o tempo de equilíbrio, as amostras foram diluídas apropriadamente e analisadas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.7. Para avaliação das isotermas foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, utilizando o software Origin 8.1¹⁰¹. A partir dos parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir foi calculado o R_L .

4.6. EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA

Os experimentos de dessorção foram realizados somente com a PA, utilizando os microplásticos contendo os contaminantes sorvidos do tempo de equilíbrio em AU. Para isso, 1,5 mL da solução contendo os contaminantes foi substituída por 1,5 mL de AU nos mesmos tubos usados nos experimentos de sorção, conforme ilustrado na Fig. 9. Esses tubos foram mantidos sob agitação por 48 h a 20 °C. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O preparo das amostras e a análise química foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.7.

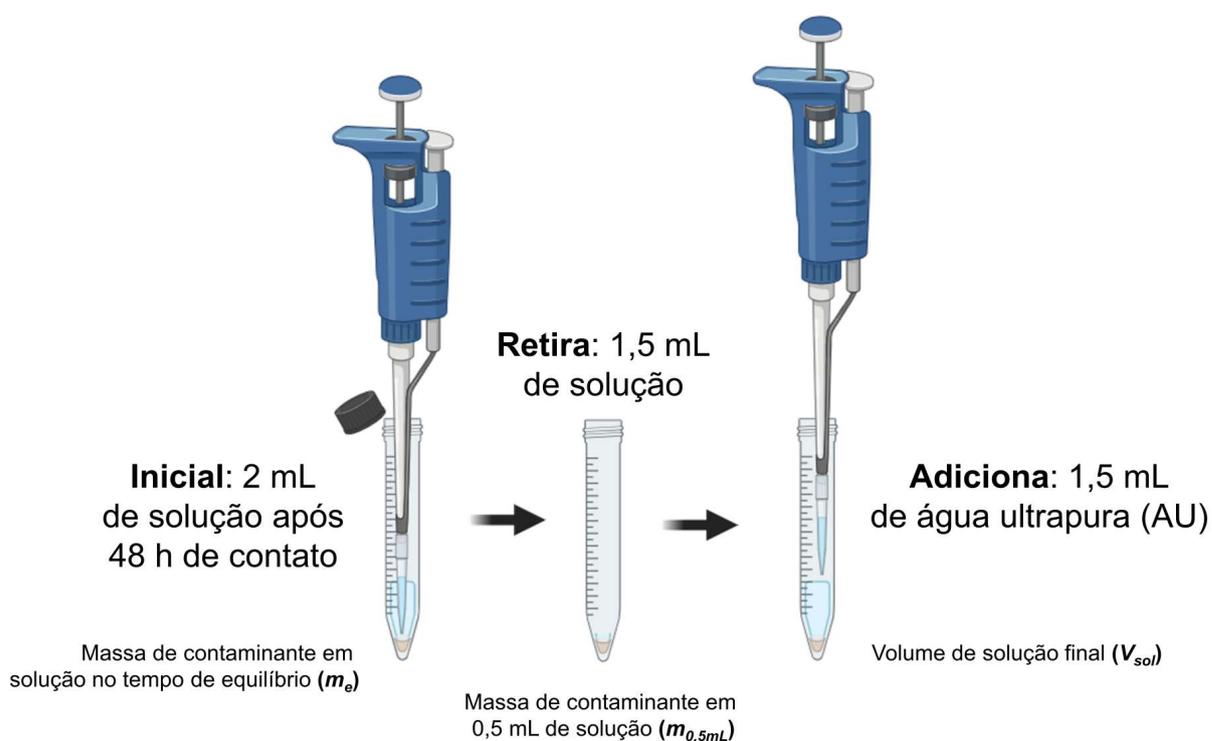


Figura 9 – Esquema dos experimentos de dessorção de contaminantes em microplásticos de poliamida-PA.

A eficiência de dessorção (ED), expressa em porcentagem, foi obtida através da Eq. 9, em que C_{dessor} representa a concentração de contaminante dessorvida, em mg L^{-1} , e C_0 e C_e foram definidas anteriormente como sendo a concentração inicial do contaminante em solução (mg L^{-1}) e a concentração em solução do contaminante no equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente.

$$ED = \frac{C_{\text{dessor}}}{C_0 - C_e} 100 \quad (9)$$

A C_{dessor} , por sua vez, foi determinada a partir da Eq. 10, em que m_e corresponde à massa, em mg, de contaminante em solução no tempo de equilíbrio (48 h) em 2 mL, $m_{0,5mL}$ é a massa, em mg, de contaminante restante em 0,5 mL, ou seja, após a retirada de 1,5 mL da solução contaminada e V_{sol} é o volume de solução final, em L.

$$C_{\text{dessor}} = \frac{m_e - m_{0,5mL}}{V_{\text{sol}}} \quad (10)$$

4.7. QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS MATRIZES AQUÁTICAS

A quantificação dos contaminantes nas matrizes aquáticas foi realizada em um cromatógrafo a líquido (Agilent 1200) e um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo (Agilent 6410B) equipado com uma fonte de ionização *electrospray* operando no modo positivo. Para a quantificação dos analitos foi utilizada uma curva de calibração externa contendo os padrões dos contaminantes na faixa de concentração de 10 µg L⁻¹ a 1000 µg L⁻¹, diluídos em uma solução de água:metanol, na proporção de 70:30 (% v/v). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais foram obtidos utilizando a relação sinal/ruído de 3 e 10 vezes, respectivamente¹⁰².

A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Zorbax SB-C18 (2,1 x 30 mm, tamanho de partícula de 3,5 µm) a 30 °C com um volume de injeção de 5 µL. A fase móvel foi constituída de água ultrapura (fase A) e metanol (fase B) com vazão de 0,3 mL min⁻¹. Ácido fórmico (Merck) foi utilizado como aditivo de fase móvel e o programa de eluição gradiente em função da composição da fase B foi realizado como segue: aumento linear de 30% para 70% em 5 min, seguido de aumento para 80% em 4 min, com um tempo de pós corrida de 6 min para estabilização da pressão da coluna. Nitrogênio grau 5.0 foi utilizado como gás de secagem e nebulização. A quantificação dos analitos foi realizada utilizando o modo dinâmico de monitoramento de reação múltipla (DMRM, *dynamic multiple reaction monitoring*), com uma transição de quantificação e pelo menos uma transição de confirmação. As condições otimizadas do espectrômetro de massas foram ajustadas como segue: vazão e temperatura do gás de secagem 10 L min⁻¹ e 350 °C, pressão do gás de nebulização 50 psi e voltagem do capilar 3000 V. Todas as transições íon precursor → íon produto e suas respectivas energias de colisão (EC) e voltagens de fragmentação estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Transições do modo dinâmico de monitoramento de reação selecionada com suas respectivas energias de colisão (EC) e voltagens de fragmentação para cada contaminante.

Cont.	Fragm. (V)	TQ		TC 1		TC 2	
		m/z	EC (eV)	m/z	EC (eV)	m/z	EC (eV)
ATZ	100	216,2 → 174,1	15	216,2 → 103,9	15	-	-
CAF	100	195,1 → 138,1	15	195,1 → 110,1	20	195,1 → 69,1	20
TEB	100	308,2 → 70,0	20	308,2 → 124,9	30	310,2 → 70,0	10
TTR	130	289,3 → 109,1	25	289,3 → 97,1	20	289,3 → 79,1	20
PGT	130	315,3 → 109,1	15	315,3 → 97,2	25	315,3 → 79,2	30

transição de quantificação-TQ, transição de confirmação-TC, atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR, progesterona-PGT

4.8. CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Com o objetivo de melhor compreender as interações químicas que são responsáveis pela sorção dos contaminantes pela PA, cálculos teóricos foram realizados utilizando dinâmica molecular (MD, *molecular dynamics*) clássica e a teoria do funcional de densidade (DFT, *density functional theory*). Todos os cálculos foram realizados em parceria com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Lucas C. Ducati, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A seguir serão descritos os detalhes de como os cálculos foram realizados.

4.8.1. Dinâmica Molecular

O sistema simulado consistiu em uma molécula do contaminante e uma molécula de PA contendo 4 monômeros de amida (84 átomos, $C_{26}H_{50}N_4O_4$, comprimento de 34 Å e área superficial de 713,971 Å²) em uma caixa cúbica com 30,50 Å de aresta. As estruturas moleculares da ATZ, TTR e PGT foram otimizadas com solvente implícito (água) usando o modelo de solvatação contínua baseado na densidade de carga da mecânica quântica (SMD, *steered molecular dynamics*)¹⁰³ e suas cargas atômicas calculadas usando o método *CHarges from E*lectrostatic Potentials using a Grid-based (CHELPG), com o funcional de densidade B3LYP^{104,105} e o conjuntos de bases para a descrição dos orbitais aug-cc-pVTZ^{106–108} implementados no software Gaussian16¹⁰⁹. A configuração inicial do sistema simulado foi construída com o pacote PACKMOL^{110,111}.

Todas as simulações de MD foram realizadas com o pacote GROMACS 5.1.5^{112,113} para acessar as conformações moleculares. As moléculas de PA, ATZ, TTR e PGT foram parametrizadas com o servidor LigParGen¹¹⁴ usando campo de força OPLS-AA^{115,116}. As simulações consistiram de duas etapas, sendo a primeira uma minimização de energia do sistema no conjunto NVE, em que o número de partículas (N), volume (V) e energia (E) mantiveram-se constantes. A segunda etapa consistiu da produção por 30 ns no conjunto NVT, em que N, V e temperatura (T) de 300 K mantiveram-se constantes. Para as etapas de minimização e produção, condições periódicas de contorno foram aplicadas no espaço tridimensional. Utilizou-se o método Ewald¹¹⁷ para o cálculos das interações iônicas e de van der Waals de longo alcance com um raio de corte de 1,4 nm para o termo do espaço real. Um intervalo de tempo de 0,1 fs foi definido para a integração das equações de movimento com o algoritmo Leap-Frog¹¹⁸. Ao final das simulações, a etapa de produção gerou uma trajetória com 30.000 configurações do sistema.

4.8.2. Cálculos das energias de solvatação e sorção

A partir das trajetórias geradas pela etapa de produção das simulações de MD foram selecionadas 32 configurações estatisticamente não correlacionadas e espaçadas uniformemente, ou seja, uma a cada 938 configurações, para o cálculo da energia média de sorção (E^{sor}), como mostrado na Eq. 11, considerando as energias de solvatação (E^{solv}) e interação (E^{int}). Para

isso, foram utilizados os funcionais de densidade PBE0-D3¹¹⁹, ω B97XD¹²⁰, M06-2X-D3¹²¹. Empregou-se o conjunto de bases cc-pVDZ¹⁰⁶ e a correção de energia de dispersão de Grimme D3¹²²⁻¹²⁴ para descrever as interações de longo alcance.

$$E^{sor} = E^{int} - \Delta E^{solv} \quad (11)$$

O ΔE^{solv} foi obtido a partir da Eq. 12 como a diferença da energia eletrônica calculada para cada configuração selecionada em fase gasosa e com o solvente água. Essas energias foram ajustadas pela correção de erro de superposição de conjunto de base (BSSE, *basis set superposition error*) usando o método de contrapeso¹²⁵.

$$\Delta E^{solv} = (E^{água}) - (E^{fasegasosa}) \quad (12)$$

A E^{int} corresponde à energia de interação entre os contaminantes e a PA. Essa energia é obtida através do cálculo utilizando o método *counterpoise* em fase gasosa, compreendendo as energias totais da PA livre (E^{PA}), dos contaminantes livres (E^{cont}) e do sistema PA-contaminante ($E^{PA-cont}$) de acordo com a Eq. 13.

$$E^{int} = E^{PA} + E^{cont} - E^{PA-cont} \quad (13)$$

4.9. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os testes estatísticos foram realizados no software Action Stat versão 3.7, utilizando um nível de significância (p -valor) de 0,05. A normalidade dos resultados referentes à análise da distribuição do tamanho de partículas e dos experimentos de sorção/dessorção foi avaliada utilizando o teste estatístico de Shapiro-Wilk. A Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar as médias das eficiências de sorção e dessorção para cada contaminante nas condições estudadas. Nesse caso, testou-se a hipótese nula (H_0), a qual corresponde à igualdade das médias avaliadas. Assim, quando o p -valor é inferior a 0,05, H_0 é rejeitada e as diferenças entre as eficiências de sorção são consideradas significativas. A análise *post-hoc* foi realizada através do teste de comparação de médias de Tukey para comparar os pares dos resultados estatisticamente diferentes da ANOVA. Assim, somente os pares com p -valor < 0,05 foram considerados diferentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA E POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Nas imagens obtidas por SEM na escala de 200 μm para os microplásticos de PA e PET, Figs. 10A e 10B respectivamente, pôde ser observado o formato irregular e a superfície heterogênea das partículas. Além disso, para os dois polímeros foram obtidas imagens com escala menor, 100 μm (Figs. 10C e 10D) e 20 μm (Figs. 10E e 10F), para facilitar a visualização da superfície das partículas. Visualmente, notou-se que as partículas de PET apresentam um tamanho levemente superior as de PA.

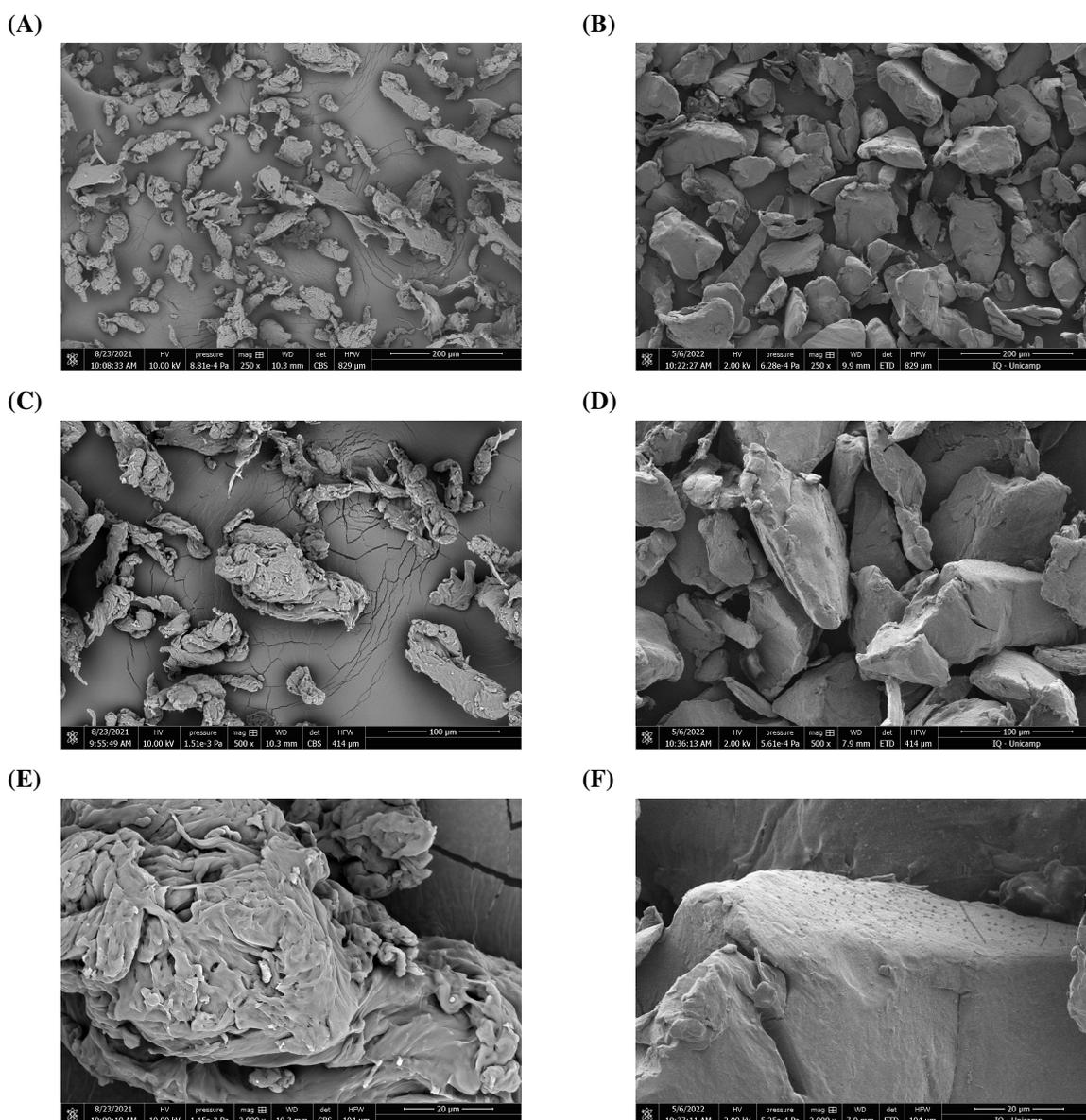


Figura 10 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura dos microplásticos virgens de poliamida-PA (A, C e E) e poli(tereftalato de etileno)-PET (B, D e F) nas escalas de 200 μm , 100 μm e 20 μm , respectivamente.

O espectro de ATR-FTIR mostra os grupos funcionais da PA (Fig. 11A) e do PET (Fig. 11B), com um r de Pearson igual a 0,96 de acordo com a biblioteca Open Specy^{126,127}. Na Fig. 11A foram observadas as bandas dos estiramentos N-H (3294 cm^{-1}), C-H (2929 cm^{-1} e 2858 cm^{-1}), C=O (1635 cm^{-1}) e C-N (1534 cm^{-1} e 1262 cm^{-1}). É possível observar também os dobramentos NH (1534 cm^{-1} e 684 cm^{-1}) e CH₂ (1199 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} e 1460 cm^{-1}). Já na Fig. 11B foram observados os estiramentos C=O em 1713 cm^{-1} , C-O em 1239 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} e o dobramento do CH aromático fora do plano em 722 cm^{-1} . Essas atribuições das bandas dos espectros estão de acordo com o proposto por Jung e colaboradores¹²⁸, que validaram um método por ATR-FTIR para identificar uma variedade de polímeros em resíduos marinhos.

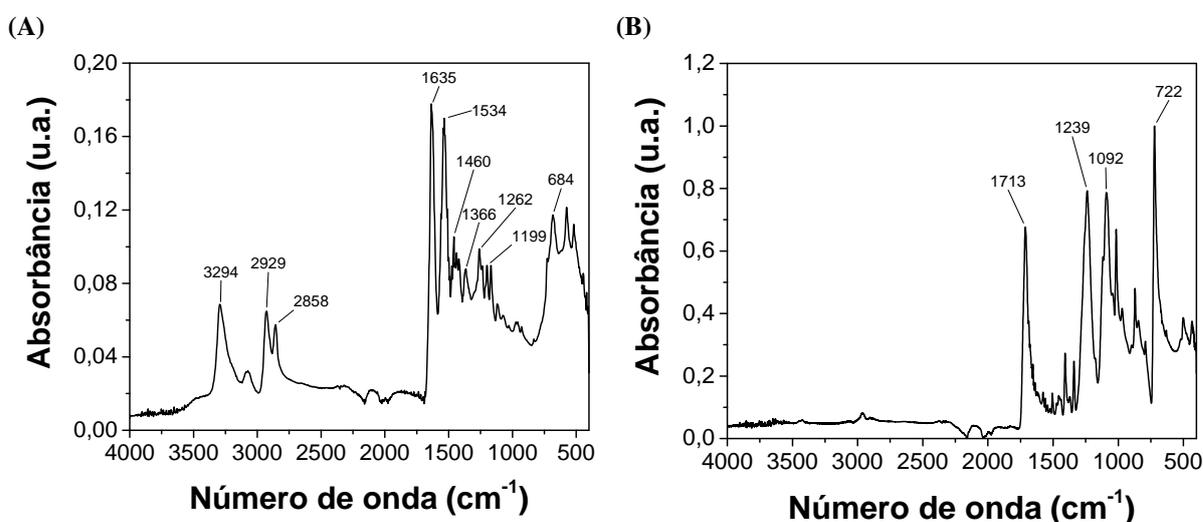


Figura 11 – Espectro de infravermelho dos microplásticos virgens de poliamida-PA (A) e poli(tereftalato de etileno)-PET (B).

Para a análise do tamanho de partícula foram medidas, ao todo, 629 partículas de PA e 703 de PET, cujas distribuições podem ser visualizadas nas Figs. 12A e 12B, respectivamente. Foi observado que ambas apresentam uma faixa de tamanho de aproximadamente $30\text{ }\mu\text{m}$ como sendo a mais abundante, no entanto, as partículas de PA possuem uma frequência relativa muito maior para essa faixa, aproximadamente o dobro do que as de PET. Além disso, através do teste estatístico de Shapiro-Wilk foi comprovado que os resultados não seguiram a distribuição normal (p -valor $< 0,05$). A média de tamanho das partículas foi de $41\text{ }\mu\text{m}$ para a PA e de $66\text{ }\mu\text{m}$ para o PET. A mediana do tamanho das partículas foi de $35\text{ }\mu\text{m}$ para a PA e de $58\text{ }\mu\text{m}$ para o PET. Frações maiores do que a malha da peneira utilizada após a moagem ($106\text{ }\mu\text{m}$) dos *pellets* foram observadas para os dois microplásticos. Essa observação pode ser explicada devido ao formato irregular das partículas, por vezes até alongado conforme visualizado nas Figs. 12A e 12B, podendo assim atravessar a malha da peneira.

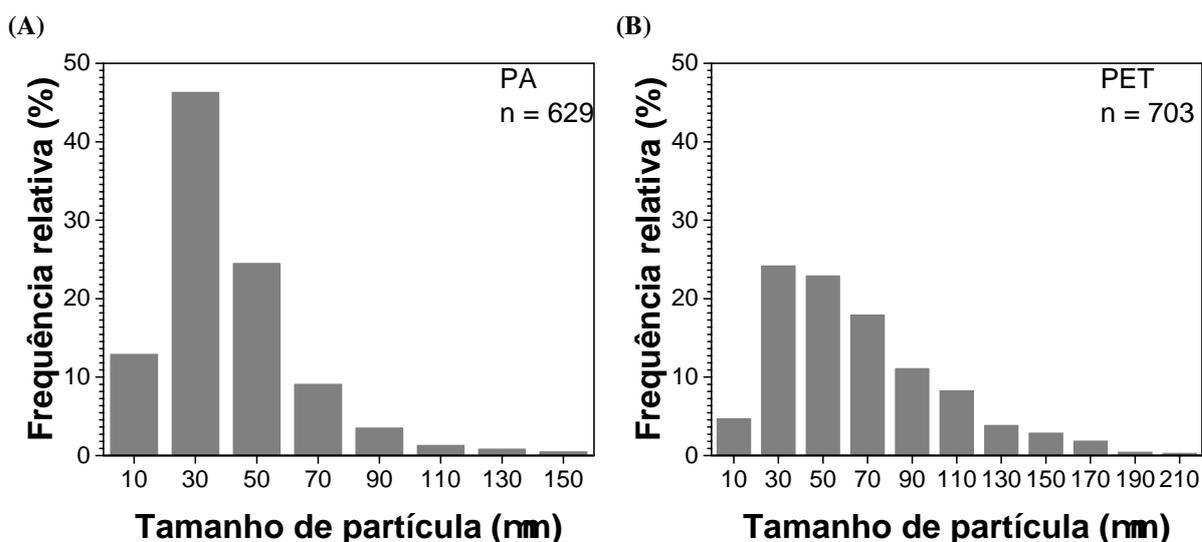


Figura 12 – Distribuição do tamanho de partículas dos microplásticos virgens de poliamida-PA (A) e poli(tereftalato de etileno)-PET (B).

As áreas superficiais específicas da PA e do PET foram de $0,788 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $14,251 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os volumes de poro foram de $5,905 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para a PA e de $4,745 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o PET. A PA apresentou propriedades comparáveis a outras partículas do mesmo polímero utilizadas em experimentos de sorção, conforme observado na Tabela 3. Tanto a área superficial específica quanto o volume de poro do PET foram superiores ao encontrado em outros trabalhos. Por exemplo, observou-se que a área superficial do PET obtida neste trabalho foi cerca de 30 vezes superior a de PET com tamanho inferior utilizado em outros estudos¹²⁹. Nesse caso, embora o polímero seja o mesmo, o material de origem é diferente podendo sofrer variações na porosidade, distribuição do tamanho dos poros, forma, tamanho e rugosidade. Fatores esses que são funções da área superficial específica de uma partícula¹³⁰.

Tabela 3 – Caracterização e comparação com outros trabalhos da literatura das propriedades de área superficial específica, volume de poro e tamanho dos microplásticos de poliamida-PA e poli(tereftalato de etileno)-PET.

Microplástico	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($10^{-4} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho (μm)	Ref.
PA	0,788	5,905	41	Este trabalho
PA	0,3	5,0	< 350	51
PA	0,544	4,60	29,7	131
PA	0,156	NI	109,44	92
PA	0,241	NI	94,59	132
PA	0,4141-0,4641	14,42-29,95	50-55	133
PA	0,480	NI	75-100	134,135
PA	0,86	1,3	22	136
PA (Nylon 1)	1,2	NI	< 500	76
PA (Nylon 6,6)	1,0	NI	< 500	76
PET	14,251	47,45	66	Este trabalho
PET	1,6	NI	< 500	76
PET	0,162	NI	100-150	134
PET	0,864	18,3	< 150	137
PET	0,032-0,076	NI	43-1.000	138
PET	0,17	4,0	62-106	139
PET	0,11	NI	135	140
PET	0,487	4,20	10	129

não informado-NI

Visualmente, foi observada uma mudança na coloração das partículas de PA após o período de fotodegradação de 66 h (Fig. 13). A degradação da PA foi monitorada por ATR-FTIR e imagens obtidas por SEM. As partículas de PA degradadas aparentam maior rugosidade quando comparadas as virgens, conforme visualizado nas imagens da Fig. 14. Além disso, foi possível observar a presença de cavidades na superfície dos microplásticos, visualizadas mais facilmente nas escalas de 5 μm (Fig. 14E) e 1 μm (Fig. 14F). A visualização de cavidades e ranhuras também foi observada em microplásticos de PA degradados artificialmente no trabalho de Concha-Graña e colaboradores¹⁴¹.

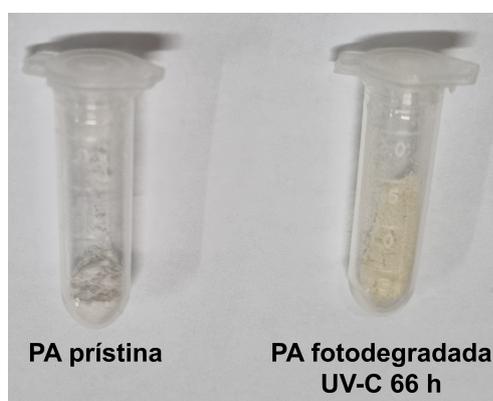


Figura 13 – Mudança na coloração dos microplásticos de poliamida-PA virgem e fotodegradada em luz UV-C por 66 h.

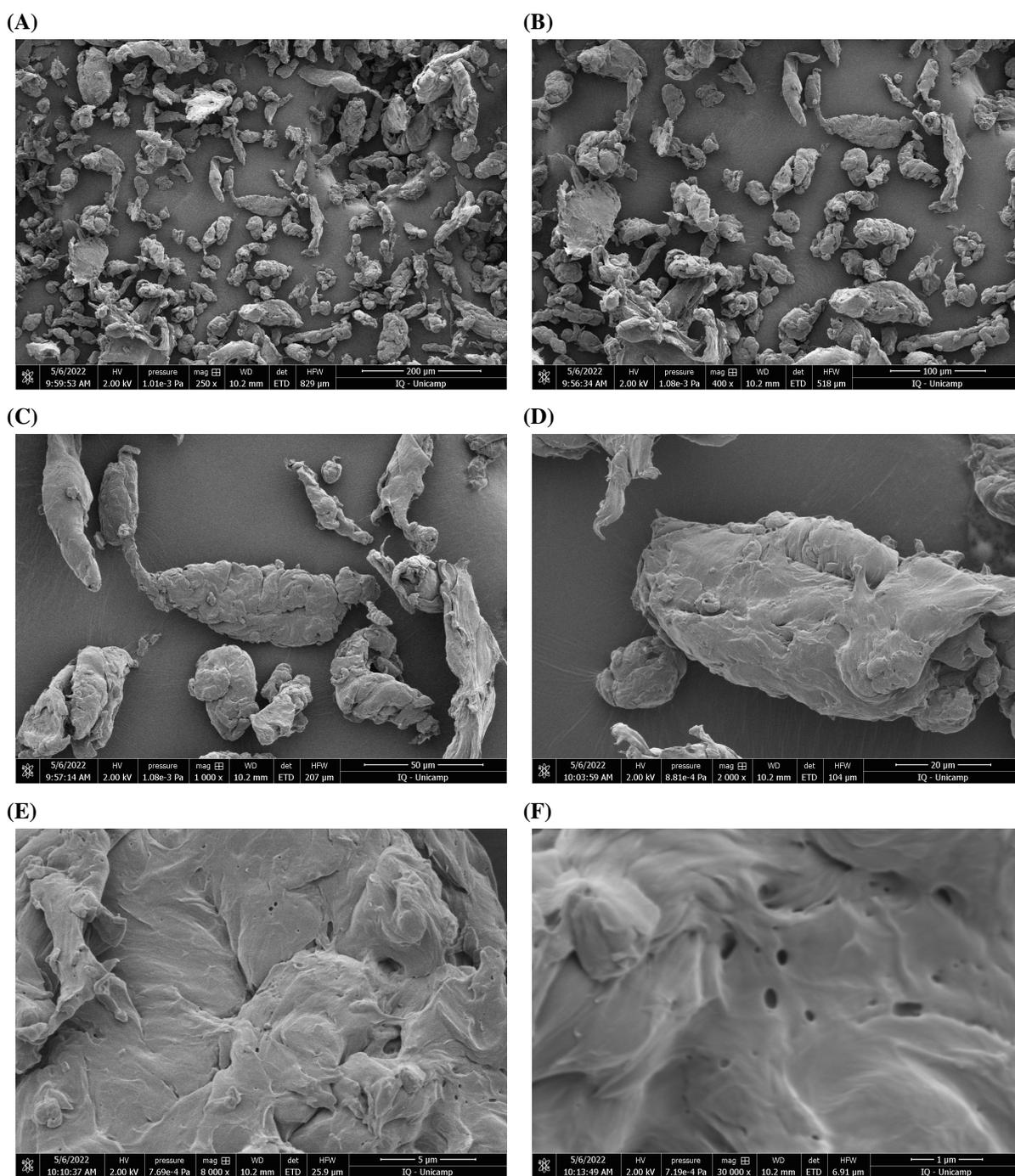


Figura 14 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura dos microplásticos de poliamida fotodegradada em 66 h nas escalas de 200 µm (A), 100 µm (B), 50 µm (C), 20 µm (D), 5 µm (E) e 1 µm (F).

Nos espectros de FTIR da PA virgem e PA degradada (Fig. 15) notou-se um leve incremento em bandas típicas relacionadas ao processo de degradação. O aumento da intensidade na banda em 3295 cm^{-1} pode estar relacionado ao processo de fotólise da ligação amida para produção de aminas, conforme demonstrado no mecanismo de degradação da PA (Fig. 16A) e/ou ao aparecimento de grupos hidroxila, uma vez que pode ocorrer a absorção de água pelo polímero³⁴. A banda em 1635 cm^{-1} caracteriza os produtos finais de reações de

fotodegradação e hidrólise, com a formação de aldeídos, cetonas e grupos ácidos (Fig. 16B), os quais exibem bandas de absorção nessa região. O aumento das bandas em 1534 cm^{-1} e em 684 cm^{-1} pode ser atribuído as ligações N-H da amida II monossubstituída e aos grupos terminais NH_2 , respectivamente, indicando a fragmentação da cadeia polimérica. O sutil aparecimento da banda em 1720 cm^{-1} pode estar relacionado aos grupos carbonila de aldeídos e radicais primários de N-alkil amidas formados durante a etapa de iniciação da degradação (Fig. 16C)³⁴.

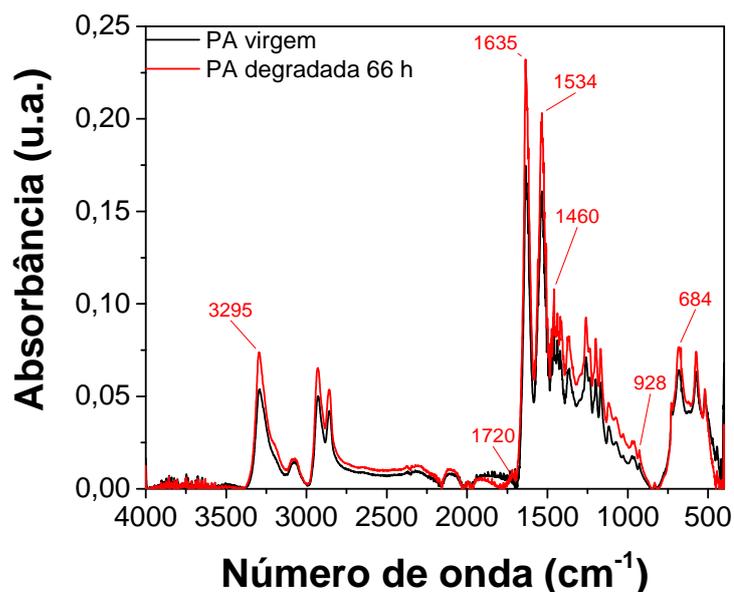


Figura 15 – Espectros de infravermelho dos microplásticos de poliamida-PA virgens e fotodegradados em luz UV-C por 66 h.

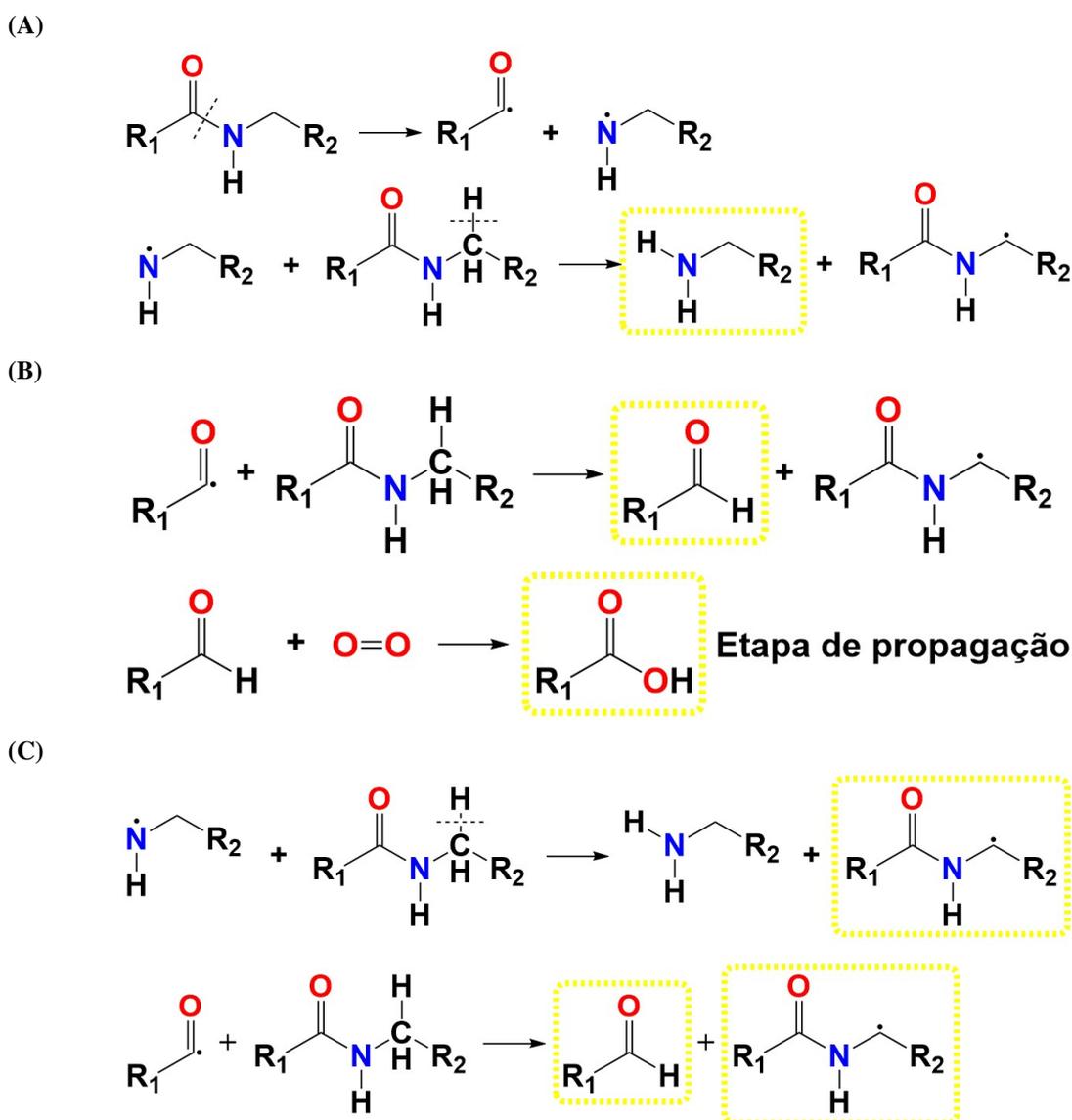


Figura 16 – Mecanismos de degradação da poliamida-PA com destaque para a formação de aminas (A), aldeídos e ácidos carboxílicos (B) e radicais primários de N-alkil amidas e aldeídos (C).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ AQUÁTICA

Todas as matrizes aquáticas utilizadas nos experimentos de sorção foram caracterizadas em termos da concentração dos contaminantes, pH e condutividade, conforme mostrado na Tabela 4. A TTR e PGT não foram detectadas em nenhuma das amostras de água. Por outro lado, os outros três contaminantes foram quantificados nas amostras ambientais em concentrações que variaram de 2,5 ng L⁻¹ a 42 ng L⁻¹ para a ATZ, 2,4 ng L⁻¹ a 6,6 ng L⁻¹ para o TEB e 2,1 ng L⁻¹ a 2.164 ng L⁻¹ para a CAF. Com exceção da CAF em ASP, as demais concentrações não foram significantes para os experimentos de cinética, sendo aproximadamente 2 ordens de grandeza inferiores. Nos experimentos de isoterma, esses valores de concentração foram considerados e descontados devido aos primeiros pontos da isoterma começarem em 0,01 mg L⁻¹. O pH das matrizes aquáticas variou de 6,9 a 8,4 e a

condutividade variou de $0,06 \mu\text{S cm}^{-1}$ em AU a $11,64 \text{ mS cm}^{-1}$ em AM.

Tabela 4 – Caracterização química da água ultrapura (AU), água subterrânea (AS) coletada na nascente do Ribeirão das Pedras, água superficial (ASP) coletada no Rio Atibaia e água do mar (AM) coletada na praia da Enseada.

Parâmetro	AU	AS	ASP	AM
Atrazina (ng L^{-1})	<LD	6,2	42	2,5
Cafeína (ng L^{-1})	<LD	2,1	2.164	2,3
Tebuconazol (ng L^{-1})	<LD	2,4	6,6	3,0
Testosterona (ng L^{-1})	<LD	<LD	<LD	<LD
Progesterona (ng L^{-1})	<LD	<LD	<LD	<LD
pH a 25 °C	6,9	7,9	8,4	7,8
Condutividade	$0,06 \mu\text{S cm}^{-1}$	$104,86 \mu\text{S cm}^{-1}$	$93,61 \mu\text{S cm}^{-1}$	$11,64 \text{ mS cm}^{-1}$

LD instrumental = $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina, tebuconazol, testosterona e progesterona e LD instrumental = $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para cafeína.

O pH das matrizes aquáticas pode interferir na eficiência de sorção conforme discutido anteriormente, especialmente para a ATZ e o TEB. A ATZ é um herbicida básico, ou seja, quando o pH do sistema é menor do que o seu pKa (1,7), a ATZ forma íons com cargas positivas. Assim, essas cargas poderiam afetar as interações eletrostáticas com os microplásticos. No entanto, no ambiente, o pH dos sistemas aquáticos é sempre maior do que o pKa da ATZ, estando ela majoritariamente em sua forma neutra. Um comportamento contrário é observado para o TEB, o qual é definido como um fungicida ácido, ou seja, tem facilidade em doar prótons. Assim, quando o pH do sistema é maior do que o seu pKa (5,0), a forma aniônica do TEB é predominante e suas interações com os microplásticos podem ser afetadas.

5.3. MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS MATRIZES AQUÁTICAS

Foi possível quantificar os contaminantes utilizando as transições íon precursor → íon produto selecionadas, cujos cromatogramas para cada transição estão representados na Fig. 17. O LD foi de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ATZ, TEB, TTR e PGT e de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para a CAF. O LQ foi de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ATZ, TEB, TTR e PGT e de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para a CAF. A faixa de trabalho das curvas analíticas para todos os contaminantes foi de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Os coeficientes de determinação (R^2) das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos contaminantes nos experimentos de sorção foram todos superiores a 0,99.

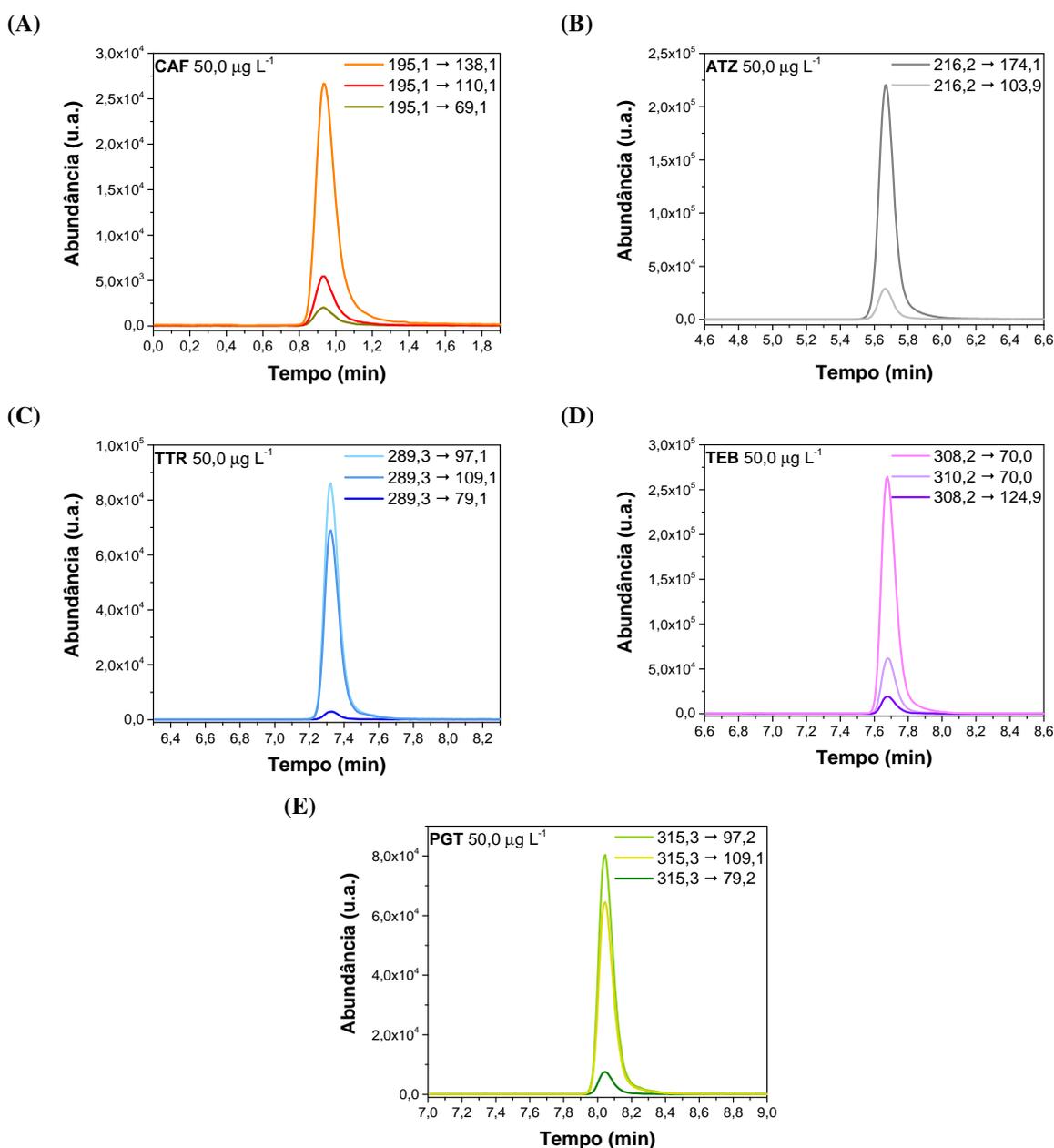


Figura 17 – Cromatograma do modo DMRM (*dynamic multiple reaction monitoring*) para a (A) cafeína-CAF, (B) atrazina-ATZ, (C) testosterona-TTR, (D) tebuconazol-TEB e (E) progesterona-PGT em solução de metanol:água 70:30 (% v/v) na concentração de 50 µg L⁻¹.

Foram obtidas as recuperações dos 5 analitos após a filtração em filtro de seringa de PTFE hidrofóbico, conforme visualizado na Fig. 18. Todos os analitos tiveram recuperações aceitáveis (> 80%) de acordo com o Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO)¹⁴². Além disso, os coeficientes de variação (CV), representados pelas barras de erro no gráfico da Fig. 18 também se encontraram abaixo de 7%, estando dentro do valor de referência aceitável para esse nível de concentração (11%). Embora as recuperações para a TTR e PGT tenham se apresentado acima do valor aceitável, 84% e 80%, respectivamente, cerca de 20% desses contaminantes ficam retidos no filtro de seringa, o que pode estar relacionado aos maiores valores de log K_{OW} desses compostos. Como a sorção é determinada indiretamente, a

filtração das amostras em todos os tempos de contato, incluindo o T_0 , possibilita que essa perda seja constante e não interfira no cálculo da fração sorvida nos microplásticos.

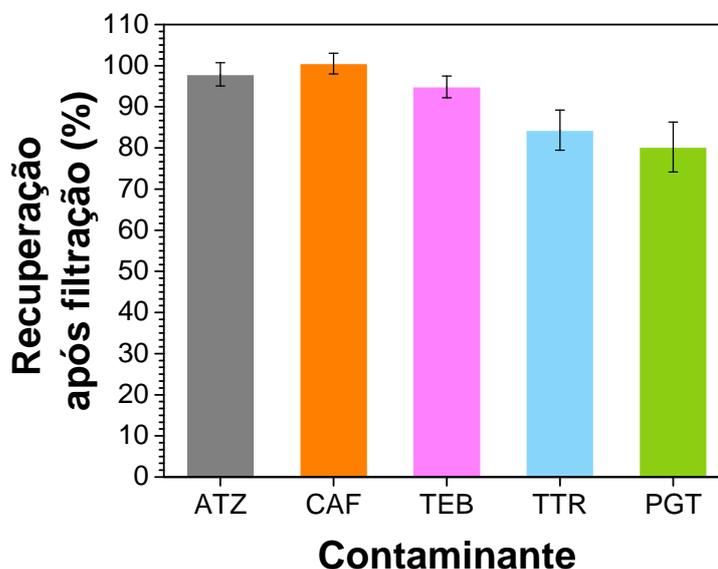


Figura 18 – Recuperação da atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT após a filtração em filtro de seringa de PTFE hidrofóbico com porosidade de $0,22 \mu\text{m}$ na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

5.4. SORÇÃO EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA

5.4.1. Cinética de sorção

Inicialmente foram avaliadas as sorções em microplásticos virgens de PA em diferentes matrizes ambientais. As quantidades de ATZ, TEB, TTR e PGT sorvidas em microplásticos de PA (q_t) em função de seus tempos de contato em AU são mostradas na Fig. 19. Além disso, em AU, avaliou-se a sorção utilizando uma mistura dos contaminantes (pontos em preto) e também com cada contaminante isolado (pontos em vermelho) afim de verificar possíveis competições durante o processo de sorção. A discussão destes resultados será abordada mais adiante. Os estudos cinéticos demonstraram que a sorção ocorre nas primeiras horas de contato e um aumento considerável em q_t foi observado até as 12 h. O equilíbrio foi alcançado antes de 48 h, não sendo observada nenhuma alteração significativa em q_t para ambos os contaminantes até o tempo final de contato (108 h).

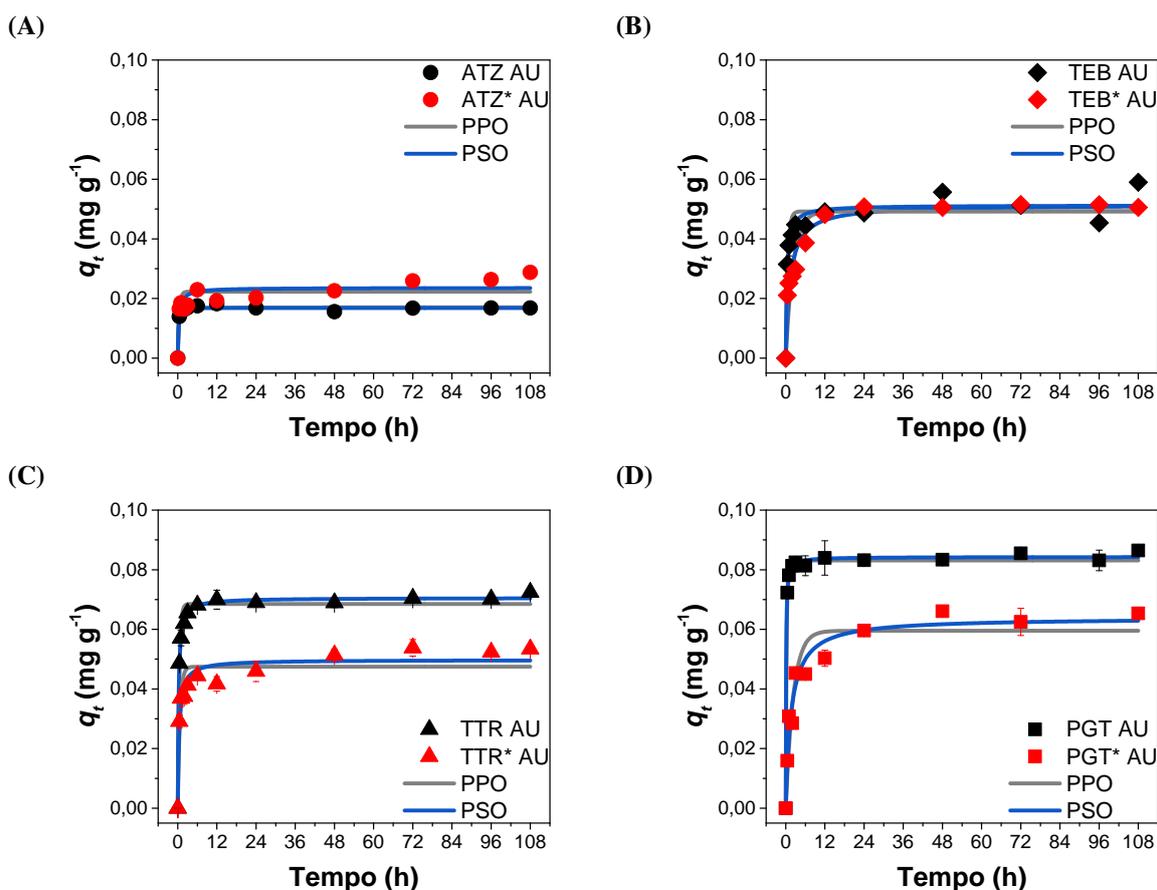


Figura 19 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) tebuconazol-TEB, (C) testosterona-TTR e (D) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água ultrapura (AU). Os pontos em preto referem-se aos experimentos realizados com a mistura dos contaminantes e os pontos em vermelho referem-se aos experimentos realizados com cada contaminante isolado.

Não foi observada sorção de CAF em AU utilizando microplásticos virgens de PA. O gráfico de q_t e C_t em função do tempo pode ser visualizado na Fig. 20, evidenciando que não houve alterações significativas na concentração de CAF em solução. Consequentemente, não foi possível aplicar os modelos cinéticos de PPO e PSO. Por ser um composto bastante solúvel em água ($21,7 \text{ g L}^{-1}$) e apresentar grande hidrofilicidade ($\log K_{OW} = -0,07$) era esperado que a CAF interagisse pouco com os microplásticos. Isso foi observado em um estudo teórico sobre a sorção de 7 contaminantes em nanoplásticos de PS, em que o sistema CAF-PS apresentou-se como o menos estável⁸⁵. A inclusão de grupos polares na estrutura do microplástico, como é o caso da PA, poderia favorecer a sorção de CAF nessas partículas, no entanto, isso não ocorreu. Devido às propriedades físico-químicas da CAF, seria necessário uma energia muito alta para retirá-la da sua forma solubilizada em água e possibilitar as interações com a PA. Espera-se também que o efeito do pH do meio aquoso não altere esse comportamento, visto que a CAF permanecerá em sua forma neutra por ter um pKa igual a 14,0.

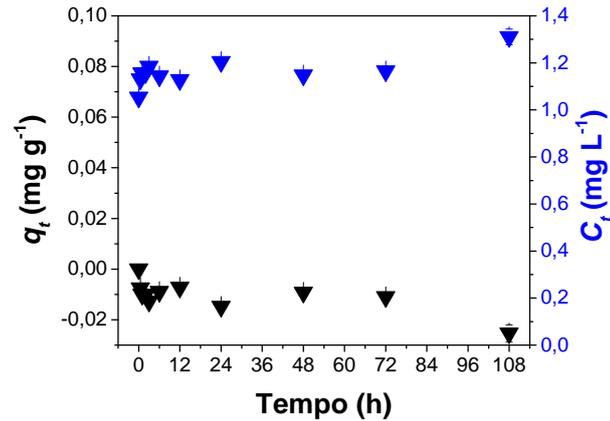


Figura 20 – Quantidade de cafeína-CAF sorvida (q_t) e concentração em solução (C_t) em função dos tempos de contato com microplásticos de poliamida-PA em água ultrapura (AU).

Nas demais matrizes aquáticas (Figs. 21, 22 e 23) foram realizados os experimentos somente com a ATZ, TTR e PGT. Os resultados referentes a esses experimentos estão publicados na revista *Chemosphere*⁸⁷ e serão discutidos ao longo desta tese.

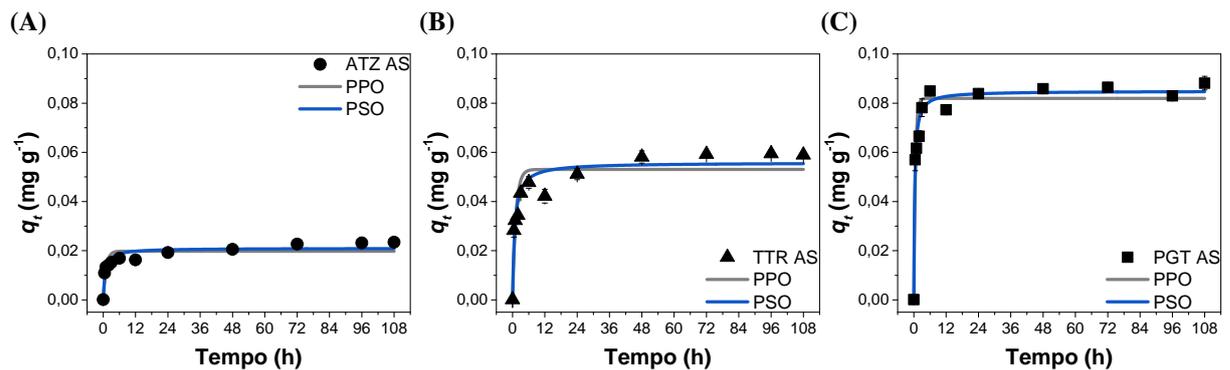


Figura 21 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água subterrânea (AS) utilizando a mistura dos três contaminantes.

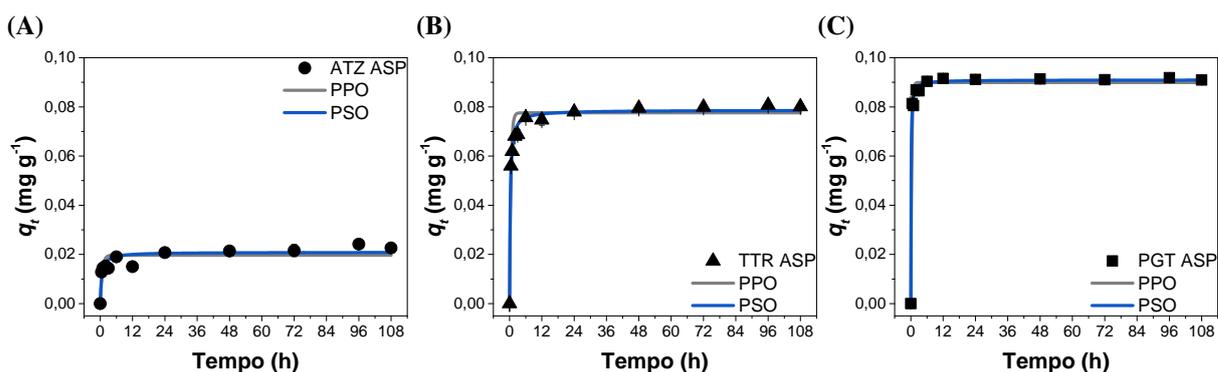


Figura 22 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água superficial (ASP) utilizando a mistura dos três contaminantes.

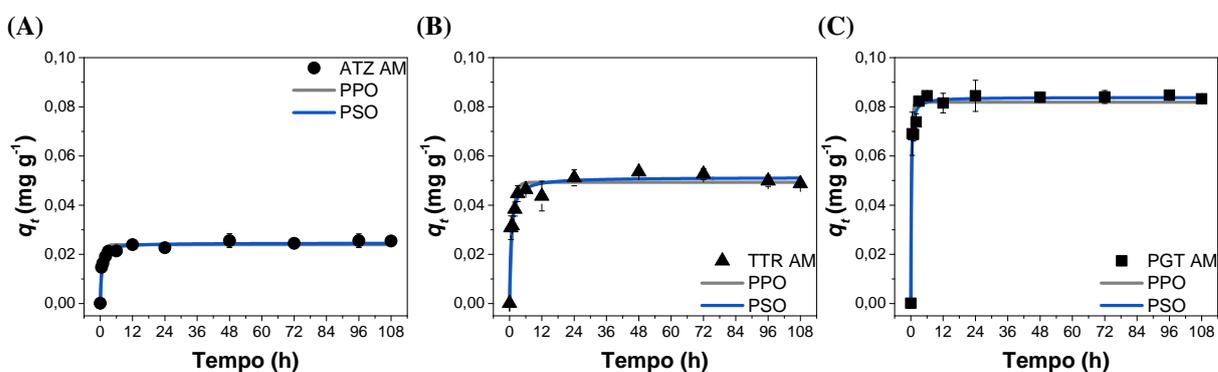


Figura 23 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA em água do mar (AM) utilizando a mistura dos três contaminantes.

Os parâmetros teóricos para cada modelo cinético são apresentados na Tabela 5. O maior q_e experimental foi observado para a PGT em todas as matrizes aquáticas, variando de $0,0833 \text{ mg g}^{-1}$ a $0,0913 \text{ mg g}^{-1}$, seguido pela TTR ($0,0535\text{-}0,0795 \text{ mg g}^{-1}$). Em AU, a sorção de TEB apresentou um valor de q_e maior ($0,0556 \text{ mg g}^{-1}$) do que para a ATZ ($0,0156 \text{ mg g}^{-1}$). A cinética de sorção para todos os contaminantes foi melhor ajustada pelo modelo de PSO ($R^2 > 0,83$). Além disso, esse modelo apresentou os menores erros relativos de q_e nas matrizes AS, ASP e AM, variando de 1,9% a -3,9% para a ATZ, de -1,0% a -5,8% para a TTR e de 0,0% a -1,0% para a PGT. Para o TEB, o modelo de PSO também apresentou o menor erro relativo em AU (-7,7%) em comparação ao modelo de PPO (-11,5%).

Em relação ao experimento com os contaminantes isolados (valores em vermelho da Tabela 5) foi observado um aumento no q_e experimental de $0,0156 \text{ mg g}^{-1}$ para $0,0226 \text{ mg g}^{-1}$ para a ATZ. Indicando que uma quantidade maior desse pesticida foi sorvida nos microplásticos quando avaliada isoladamente, o que pode inferir uma possível competição com os outros contaminantes quando estão presentes no meio aquático de forma simultânea. Por

outro lado, foi observada uma diminuição no q_e de 0,0556 mg g⁻¹ para 0,0506 mg g⁻¹ para o TEB, de 0,0689 mg g⁻¹ para 0,0514 mg g⁻¹ para a TTR e de 0,0833 mg g⁻¹ para 0,0661 mg g⁻¹ para a PGT. Com isso, foi possível estimar a competição pelos sítios de sorção da PA através do cálculo da razão entre a quantidade de contaminante sorvida, utilizando um sistema com os cinco solutos e a quantidade de contaminante sorvida utilizando um sistema mono soluto, de acordo com a Eq. 8. Quando esse valor é próximo de 1 pode-se inferir uma ausência de competição entre os compostos e quanto mais próximo de 0 espera-se um comportamento competitivo⁸⁹. Assim, valores entre 0,4 e 0,5 indicam uma forte competição entre os compostos e valores próximos a 0,8 indicam pouca competição, de acordo com Bakir e colaboradores⁸⁹. Utilizando os valores de q_e experimentais para os 4 contaminantes que apresentaram sorção em AU, obteve-se uma razão de 0,7 para ATZ, 1,1 para o TEB e 1,3 para TTR e PGT. Com isso, pode-se concluir que, em geral, existe pouca competição pelos sítios de sorção da PA quando esses compostos estão presentes no meio aquático de forma simultânea. Isso implica diretamente no comportamento de sorção que ocorre no ambiente real, visto que uma mistura com inúmeros compostos está presente nas matrizes aquáticas.

Tabela 5 – q_e experimental (Exptl) e parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) nas diferentes matrizes aquáticas água ultrapura (AU), água subterrânea (AS), água superficial (ASP) e água do mar (AM) para a sorção de atrazina-ATZ, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em microplásticos de poliamida-PA.

Matriz	Cont.	Exptl		PPO			PSO			
		q_e	q_e	erro q_e	k_1	R^2	q_e	erro q_e	k_2	R^2
AU	ATZ	0,0156	0,0168	7,7	3,4	0,9803	0,0171	9,6	583	0,9810
	TEB	0,0556	0,0492	-11,5	1,6	0,9031	0,0513	-7,7	53	0,9390
	TTR	0,0689	0,0685	-0,6	2,2	0,9803	0,0705	2,3	61	0,9980
	PGT	0,0833	0,0831	-0,2	3,9	0,9942	0,0843	1,2	145	0,9980
AU	ATZ*	0,0226	0,0223	-1,1	2,2	0,7626	0,0236	4,4	121	0,8352
	TEB*	0,0506	0,0493	-2,6	0,4	0,9017	0,0515	1,8	14	0,9579
	TTR*	0,0514	0,0474	-7,8	1,5	0,8908	0,0498	-3,1	46	0,9483
	PGT*	0,0661	0,0595	-10,0	0,4	0,9095	0,0639	-3,3	9,4	0,9594
AS	ATZ	0,0206	0,0198	-3,9	1,0	0,8182	0,0210	1,9	66	0,9073
	TTR	0,0581	0,0530	-8,8	0,8	0,8521	0,0558	-4,0	22	0,9263
	PGT	0,0858	0,0820	-4,4	1,8	0,9389	0,0849	-1,0	38	0,9778
ASP	ATZ	0,0214	0,0197	-7,9	1,4	0,7805	0,0209	-2,3	92	0,8680
	TTR	0,0795	0,0761	-4,3	2,2	0,9584	0,0787	-1,0	52	0,9912
	PGT	0,0913	0,0895	-2,0	4,4	0,9861	0,0909	-0,4	140	0,9959
AM	ATZ	0,0256	0,0236	-7,8	1,4	0,9300	0,0246	-3,9	93	0,9790
	TTR	0,0535	0,0484	-9,5	1,3	0,9183	0,0504	-5,8	44	0,9653
	PGT	0,0839	0,0819	-2,4	3,1	0,9673	0,0839	0,0	84	0,9885

q_e em mg g⁻¹; erro q_e em %; k_1 em h⁻¹; k_2 em g mg⁻¹ h⁻¹

Os valores em preto referem-se aos experimentos realizados com a mistura dos contaminantes e os valores em vermelho referem-se aos experimentos realizados com cada contaminante isolado.

O modelo de PSO tem sido usado para descrever a sorção de alguns hormônios por microplásticos, como 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estriol em microplástico de PA⁵¹ e

PGT em microplástico de PE, PS e PP⁸⁶. Esse modelo sugere que alguns eventos podem estar envolvidos no processo de sorção, como a sorção na superfície, transferências de massa e difusão intrapartícula. Além disso, o PSO é utilizado para indicar a quimissorção como uma etapa limitante, porém essa é somente uma aproximação, visto que outros mecanismos estão envolvidos na sorção^{86,143}. Em geral, a sorção da ATZ foi mais rápida do que a dos demais contaminantes, apresentando valores de k_2 entre $66 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $583 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Por exemplo, em AU na mistura de compostos, a ATZ apresentou um valor de k_2 cerca de 4 vezes maior do que da PGT e 10 vezes maior do que da TTR, indicando que o equilíbrio é alcançado mais rapidamente. O mesmo comportamento foi observado em AU na avaliação da sorção de cada contaminante isolado e em AS e AM, com valores de k_2 maiores para a ATZ do que para os outros compostos. Somente em ASP foi observado que a PGT apresentou um valor maior de k_2 ($140 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) do que os outros contaminantes (ATZ = $92 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e TTR = $52 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Vale a pena mencionar que uma comparação com valores da literatura entre os parâmetros cinéticos, como q_e e k_2 , é uma tarefa difícil devido à falta de protocolos padrão para os experimentos, conforme comentado anteriormente e observado nos dados reportados na Tabela 1. Estudos de sorção com microplásticos envolvem vários aspectos que são dependentes do polímero (tamanho de partícula, grau de degradação, presença de aditivos, concentração, estrutura molecular), do contaminante (concentração, propriedades físico-químicas) e do ambiente (pH, força iônica, teor de matéria orgânica).

Assim, de maneira qualitativa, foi possível constatar que os resultados obtidos aqui mostraram que a sorção da ATZ e da PGT em microplástico de PA foi mais rápida, quando comparada com outros estudos também ajustados pelo modelo de PSO. Por exemplo, Zhao e colaboradores⁸⁰ verificaram que a sorção de ATZ foi mais rápida em PU ($k_2 = 2,16 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), porém a maior quantidade sorvida foi encontrada em PBS ($q_e = 0,485 \text{ mg g}^{-1}$) usando uma solução de ATZ ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) e microplástico (10 g L^{-1}) com tamanho de partícula entre $150\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$. Sun e colaboradores⁷⁴ notaram uma sorção mais rápida para a ATZ ($k_2 = 15,392 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) usando uma solução a 20 mg L^{-1} em PVC a 200 g L^{-1} com tamanho de partícula de $22,4 \text{ }\mu\text{m}$, mas a sorção foi maior em microplástico de PE de $15 \text{ }\mu\text{m}$ ($q_e = 0,028 \text{ mg g}^{-1}$). Wang e colaboradores⁷⁷ encontraram uma sorção mais rápida em PS ($k_2 = 2,730 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) do que em microplástico de PE e PP com o mesmo tamanho ($178 \text{ }\mu\text{m}$) para concentrações de microplástico de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e uma solução de ATZ de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, a interação entre a ATZ e o PS foi mais eficiente ($q_e = 0,644 \text{ mg g}^{-1}$). Para a PGT, somente um trabalho reportou que a sorção foi mais rápida em PP ($k_2 = 16,0 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e maior em microplástico de PE e PS ($q_e = 0,3571 \text{ mg g}^{-1}$)⁸⁶. Nenhuma comparação pôde ser feita para a TTR, pois este é o primeiro trabalho que reporta os dados de sorção desse hormônio em microplásticos.

A sorção de TEB a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em AU também foi melhor ajustada pelo modelo PSO em um estudo utilizando concentrações de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos microplásticos de PA, PP e PS com tamanhos de partículas variando de $75\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$ ⁸². Nesse caso, o maior valor de q_e foi obtido para o polímero mais polar (PA - $0,945 \text{ mg g}^{-1}$) em comparação com os microplásticos apolares

(PP - $0,755 \text{ mg g}^{-1}$ e PS - $0,728 \text{ mg g}^{-1}$). Assim como, a sorção foi mais rápida em PA ($k_2 = 2,062 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) do que em PP ($k_2 = 0,474 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e PS ($k_2 = 1,12 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Foi avaliada também a sorção dos contaminantes em AU utilizando a PA fotodegradada. As quantidades de ATZ, TEB, TTR e PGT sorvidas nesses microplásticos em função de seus tempos de contato são mostradas na Fig. 24. Os parâmetros teóricos para cada modelo cinético são apresentados na Tabela 6.

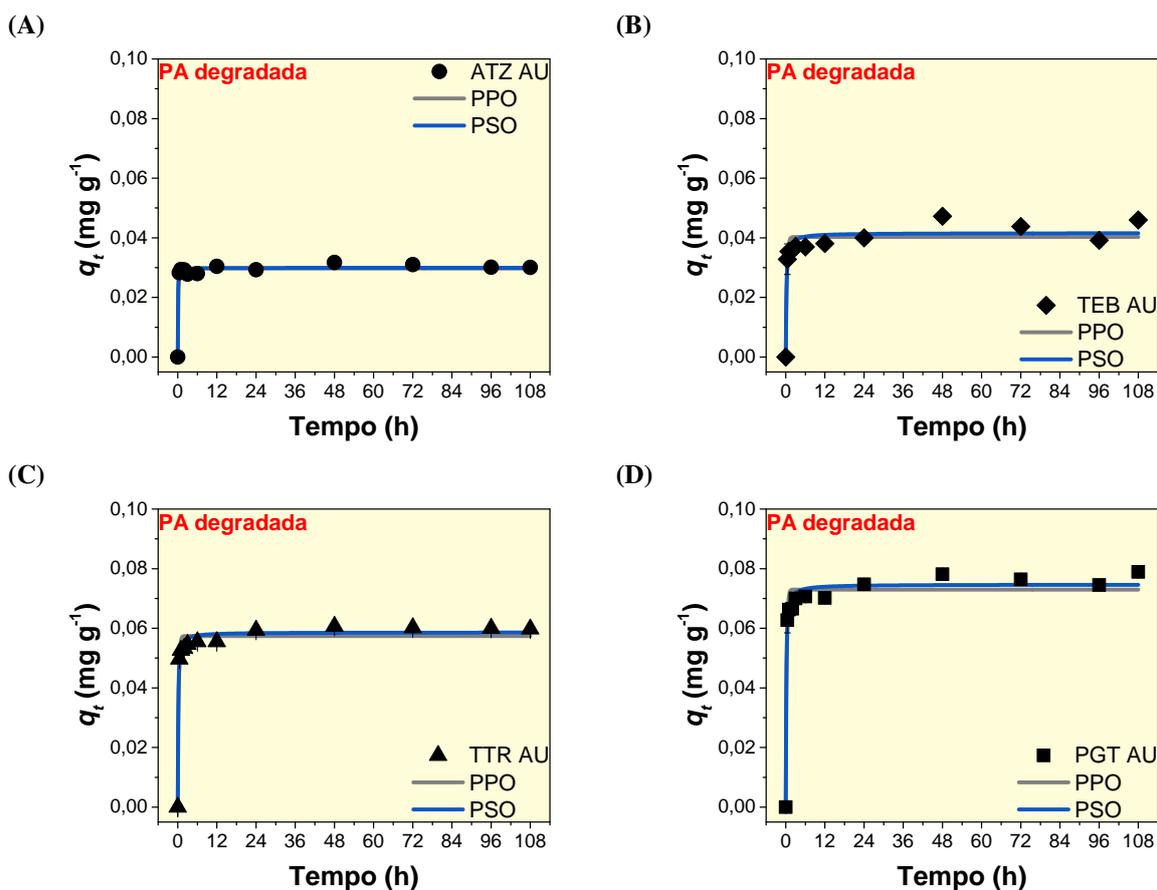


Figura 24 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) tebuconazol-TEB, (C) testosterona-TTR e (D) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida-PA fotodegradada em água ultrapura (AU) utilizando a mistura dos quatro contaminantes.

Tabela 6 – q_e experimental (Exptl) e parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) em água ultrapura (AU) para a sorção de atrazina-ATZ, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em microplásticos de poliamida-PA fotodegradada.

Matriz	Cont.	Exptl		PPO			PSO			
		q_e	q_e	erro	q_e	k_1	R^2	q_e	erro	q_e
AU	ATZ	0,0317	0,0297	-6,3	6,0	0,9834	0,0299	-5,7	943	0,9856
	TEB	0,0472	0,0403	-14,3	3,0	0,9077	0,0416	-11,9	136	0,9377
	TTR	0,0607	0,0574	-5,4	3,7	0,9786	0,0586	-3,4	154	0,9885
	PGT	0,0781	0,0730	-6,5	3,6	0,9665	0,0747	-4,4	112	0,9837

q_e em mg g^{-1} ; erro q_e em %; k_1 em h^{-1} ; k_2 em $\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Assim como o ocorrido com a PA virgem, o modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de cinética com a PA fotodegradada ($R^2 > 0,93$). Além disso, esse modelo apresentou os menores erros relativos de q_e , variando de -3,4 para a TTR a -11,9 para o TEB. Foi observado um aumento significativo no valor do q_e experimental da ATZ, indicando que uma maior quantidade desse pesticida foi sorvida em microplásticos de PA fotodegradada ($q_e = 0,0317 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparado a PA virgem ($q_e = 0,0156 \text{ mg g}^{-1}$). Além disso, para todos os contaminantes a sorção em PA fotodegradada foi mais rápida do que na PA virgem, com valores de k_2 variando de $112 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a $943 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Wang e colaboradores⁷⁷ notaram um aumento de até 75,9% no valor de q_e da ATZ ao utilizar microplásticos degradados de PE, PP e PS. No entanto, para os demais contaminantes houve uma redução nos valores de q_e experimentais, indicando que uma menor quantidade desses compostos foi sorvida na PA degradada.

5.4.2. Isotermas de sorção

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para avaliar o efeito da concentração dos contaminantes na eficiência de sorção no equilíbrio. Essas isotermas são mostradas nas Figs. 25, 26, 27 e 28, para as matrizes AU, AS, ASP e AM, respectivamente. Os parâmetros de ajuste das isotermas estão dispostos na Tabela 7. O modelo de Langmuir ($0,9576 < R^2 < 0,9992$) apresentou um ajuste levemente superior ao modelo de Freundlich ($0,9396 < R^2 < 0,9989$). Os valores de K_L variaram de $0,168 \text{ L mg}^{-1}$ a $1,054 \text{ L mg}^{-1}$ para a ATZ, $0,355 \text{ L mg}^{-1}$ a $2,045 \text{ L mg}^{-1}$ para a TTR e $1,392 \text{ L mg}^{-1}$ a $3,999 \text{ L mg}^{-1}$ para a PGT. Para o TEB, o valor de K_L foi de $2,790 \text{ L mg}^{-1}$ em AU, a única matriz avaliada nesta parte do trabalho. O maior valor de q_m para a ATZ ($0,185 \text{ mg g}^{-1}$) foi observado em ASP. Já para a TTR e PGT, os maiores q_m foram encontrados em AM, $0,380 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,675 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Como a isoterma de Langmuir apresentou um melhor ajuste, sugere-se que o processo de sorção dos quatro contaminantes na PA seja majoritariamente governado por quimissorção, com a formação de uma monocamada na superfície do microplástico.^{95,144} Além disso, a sorção mostrou-se favorável em todas as matrizes aquáticas, pois os valores de R_L encontraram-se entre 0 e 1.¹⁴⁴

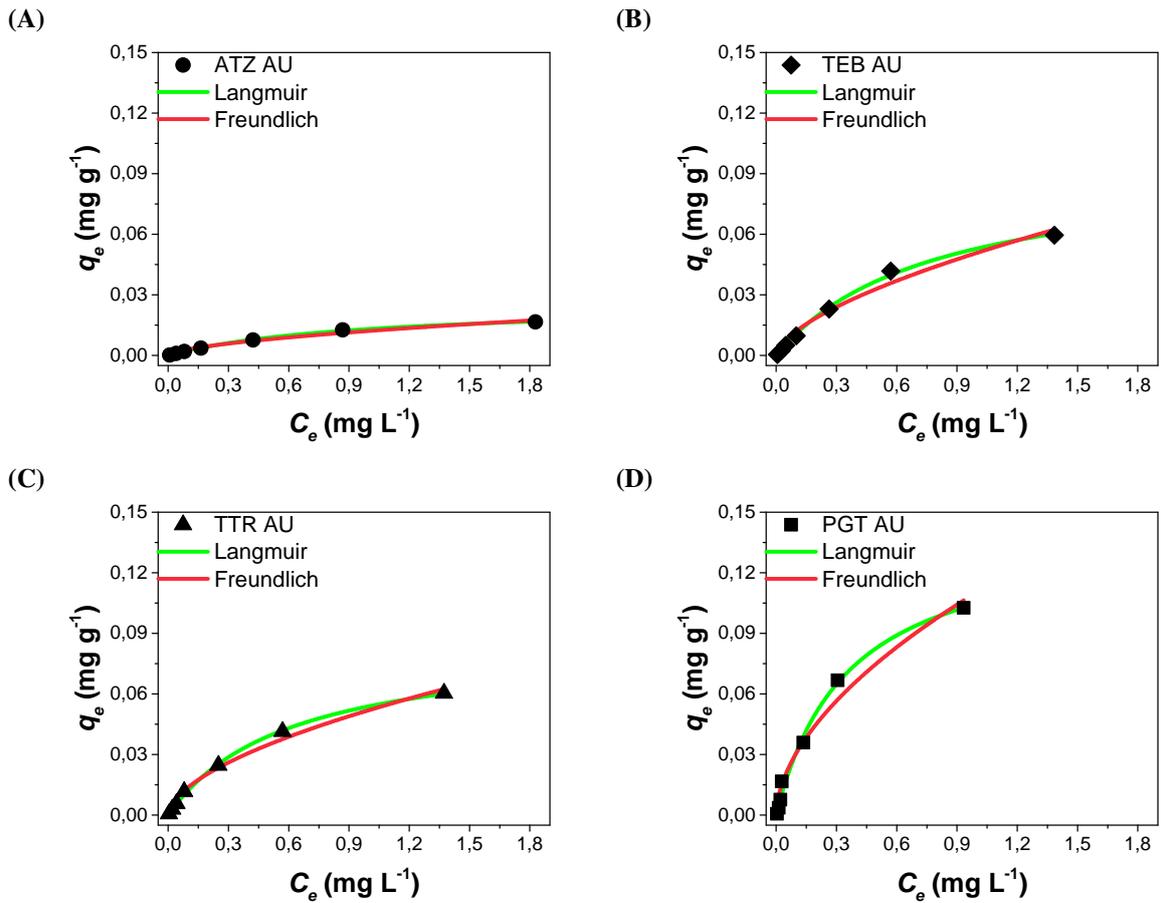


Figura 25 – Isothermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) tebuconazol-TEB, (C) testosterona-TTR e (D) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água ultrapura (AU) utilizando a mistura dos quatro contaminantes.

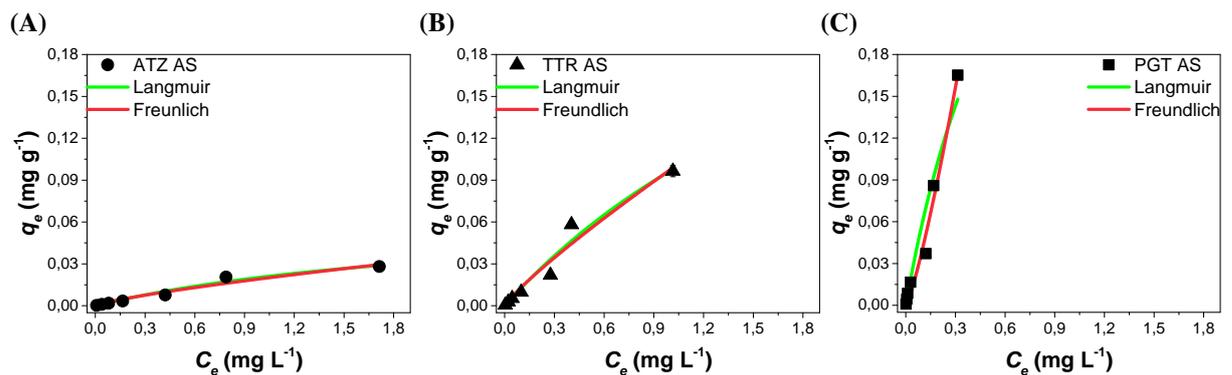


Figura 26 – Isothermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água subterrânea (AS) utilizando a mistura dos três contaminantes.

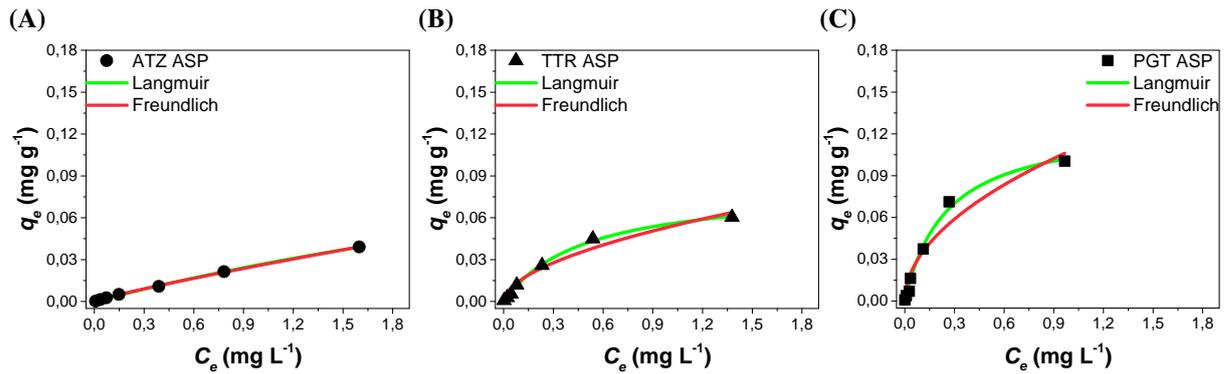


Figura 27 – Isothermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água superficial (ASP) utilizando a mistura dos três contaminantes.

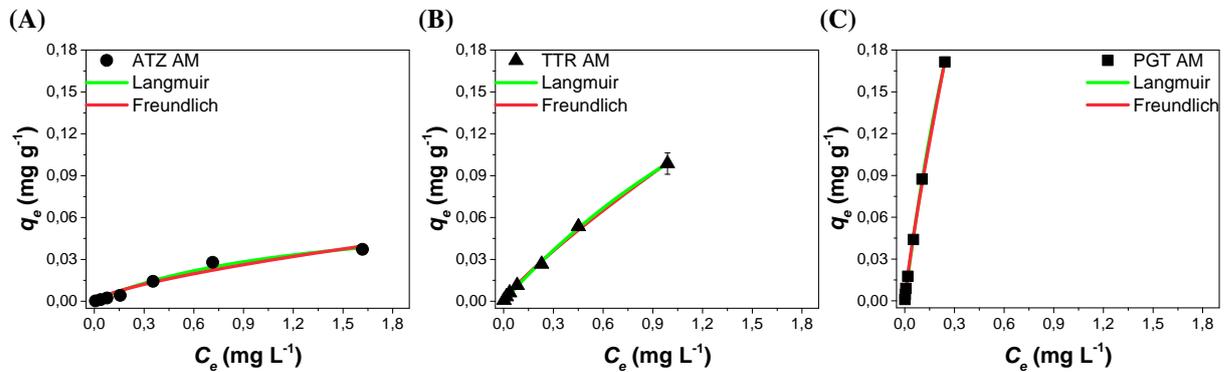


Figura 28 – Isothermas de sorção para a (A) atrazina-ATZ, (B) testosterona-TTR e (C) progesterona-PGT com microplásticos de poliamida em água do mar (AM) utilizando a mistura dos três contaminantes.

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de sorção em água ultrapura (AU), água superficial (ASP), água subterrânea (AS) e água do mar (AM) para a sorção de atrazina (ATZ), tebuconazol (TEB), testosterona (TTR) e progesterona (PGT) em microplásticos de poliamida.

Matriz	Cont.	Langmuir			Freundlich		
		K_L	q_m	R^2	K_F	n	R^2
AU	ATZ	1,054	0,026	0,9985	0,012	1,656	0,9765
	TEB	1,287	0,094	0,9978	0,051	1,604	0,9784
	TTR	1,646	0,087	0,9986	0,052	1,740	0,9854
	PGT	2,790	0,142	0,9926	0,110	1,796	0,9733
AS	ATZ	0,425	0,068	0,9715	0,019	1,280	0,9591
	TTR	0,371	0,357	0,9655	0,098	1,153	0,9609
	PGT	1,392	0,486	0,9576	0,695	0,808	0,9824
ASP	ATZ	0,168	0,185	0,9991	0,028	1,090	0,9931
	TTR	2,045	0,083	0,9975	0,054	1,828	0,9635
	PGT	3,999	0,128	0,9915	0,108	1,985	0,9396
AM	ATZ	0,761	0,070	0,9762	0,028	1,426	0,9469
	TTR	0,355	0,380	0,9986	0,100	1,179	0,9982
	PGT	1,405	0,675	0,9992	0,576	1,174	0,9989

K_L em L mg⁻¹; q_m em mg g⁻¹; K_F em L g⁻¹; n adimensional

5.4.3. Influência da matriz aquática na eficiência de sorção

As médias das eficiências de sorção e o coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para a PA nas quatro matrizes aquáticas no tempo de equilíbrio são mostradas na Fig. 29. Especificamente, para o TEB, não foram feitos experimentos cinéticos em AS, ASP e AM, mas sim experimentos utilizando somente o tempo de equilíbrio previamente obtido na cinética em AU (48 h), a fim de avaliar a influência da matriz aquática na eficiência de sorção para esse contaminante. Os microplásticos de PA apresentaram maior eficiência de sorção para a PGT, seguido da TTR, TEB e ATZ em AU. Era esperado que o TEB apresentasse maior interação com a PA do que a TTR, devido ao seu log K_{OW} (TEB - log K_{OW} = 3,7) ser ligeiramente maior do que o desse hormônio (TTR - log K_{OW} = 3,32). Portanto, não foi possível estabelecer uma correlação positiva entre a eficiência de sorção e o log K_{OW} dos quatro contaminantes. Essa correlação também não foi seguida, por exemplo, em um trabalho que avaliou a biodisponibilidade do 17 α -etinilestradiol e do fenantreno, em que o hormônio apresentou uma interação mais forte com microplástico de PVC do que o PAH, mesmo esse último tendo um log K_{OW} maior.⁵⁷ A mesma tendência foi observada em outro trabalho, em que o glifosato (log K_{OW} = -3,20) foi mais sorvido pelo PVC do que a ATZ.⁷⁸ Assim, o comportamento anômalo do TEB pode estar relacionado ao fato de que o pH das matrizes aquáticas avaliadas é superior ao seu pKa (5,0), favorecendo que esse pesticida encontre-se majoritariamente em sua forma aniônica. Assim, uma repulsão eletrostática da carga negativa do TEB com a superfície da PA, também carregada negativamente (pH > PZC) pode ocorrer, enfraquecendo a sua interação e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência de sorção desse pesticida nas condições estudadas.⁶⁰

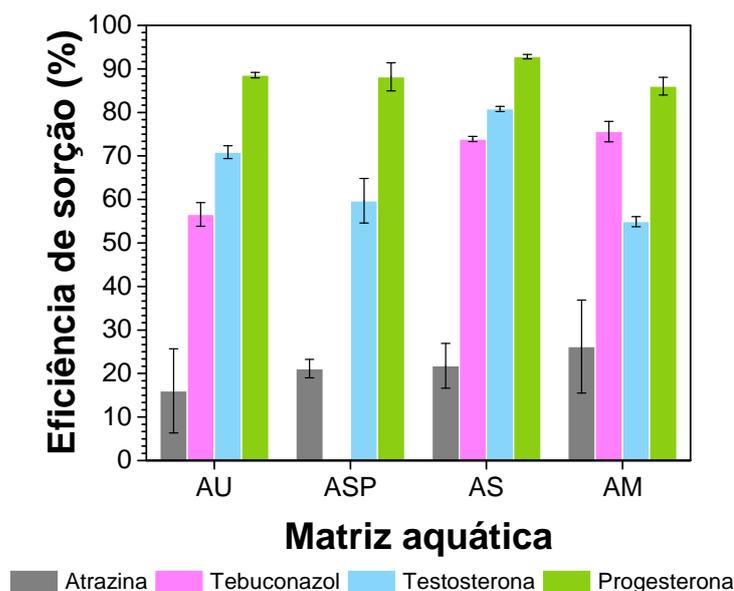


Figura 29 – Médias das eficiências de sorção e coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para microplásticos de poliamida-PA virgem em água ultrapura (AU), água superficial (ASP), água subterrânea (AS) e água do mar (AM) no tempo de equilíbrio (48 h).

Diferenças significativas (p -valor $< 0,05$) foram observadas entre as eficiências de sorção para todos os contaminantes, indicando que as propriedades físico-químicas do sistema podem interferir nas interações com os microplásticos de PA. A PGT apresentou a maior interação com os microplásticos de PA (eficiências de sorção de pelo menos 80%) em todas as matrizes. O teste de Tukey provou que as eficiências de sorção para a PGT foram estatisticamente diferentes entre as matrizes ASP-AM, ASP-AU e ASP-AS. As menores eficiências de sorção para a PGT e TTR foram observadas em AM, o que pode estar relacionado com a alta força iônica da solução quando comparado às outras matrizes. Assim, a solubilidade desses contaminantes podem ser maximizadas nessas condições (efeito *salting-in*), tornando mais difícil promover a transferência da fase aquosa para o microplástico.¹⁴⁵ Além disso, os íons salinos podem ocupar os sítios de sorção na superfície dos microplásticos, promovendo uma competição com os contaminantes. Esse fenômeno foi evidenciado em alguns estudos com diferentes tipos de microplásticos^{44,56}.

O oposto foi observado para a sorção de ATZ e TEB devido as maiores eficiências de sorção ocorrerem em AM com diferenças estatisticamente comprovadas. Nesse caso, esse aumento pode ser explicado pelo efeito *salting-out*, em que os compostos orgânicos sofrem uma diminuição em suas solubilidades devido à presença de íons salinos, possibilitando mais interações com o microplástico. Um aumento significativo na sorção de ATZ em microplástico de PS, PP e PE foi notado quando a concentração de NaCl em solução era de 1%.⁷⁷ Além disso, exclusivamente para o TEB, é observado um efeito de blindagem da sua carga com o aumento da força iônica do sistema, tornando-o menos negativo e possibilitando uma interação mais efetiva com a PA.¹⁰² Um aumento de aproximadamente 10% na sorção de TEB em sistemas com força iônica elevada também foi reportado por Cui e colaboradores⁸².

As menores eficiências de sorção para a ATZ foram encontradas em AU e o teste de

Tukey mostrou que as sorções são estatisticamente diferentes entre as matrizes AS-AM, AS-AU, AU-ASP e AU-AM. De acordo com Seidensticker e colaboradores⁷³, nenhuma diferença significativa na fração de ATZ sorvida em microplástico de PE e PS foi observada em três valores de pH (4, 7 e 10), assim como para o TEB. Recentemente, resultados opostos foram obtidos concluindo que o pH é um fator determinante no processo de sorção. Nesse caso, a sorção de ATZ foi avaliada em um estudo utilizando PS, PE e PP em oito valores de pH e a maior sorção foi observada em pH neutro.⁷⁷ Embora algumas diferenças de pH tenham sido encontradas nas matrizes aquáticas, conforme visualizado na Tabela 4, todos os valores encontraram-se acima do valor de pKa da ATZ. Por ser um herbicida básico, em solução com pH acima do pKa, a ATZ está majoritariamente em sua forma neutra sugerindo que a sorção nos microplásticos pode ocorrer através de interações entre os grupos -NH da PA e o anel N-aromático ou os grupos -NH da ATZ.^{76,80} Para o TEB, a análise post-hoc confirmou as diferenças na sorção nas matrizes AS-AU e AM-AU. O teste de Tukey mostrou que a sorção de TTR foi significativamente diferente em todas as matrizes, sugerindo que muitos fatores, como as propriedades do polímero e do contaminante e as características do ambiente podem afetar a sorção.

5.4.4. Capacidade de sorção e dessorção

Foi comparada a sorção e dessorção dos quatro contaminantes em PA virgem e degradada (representada no gráfico com o símbolo *) em AU, conforme observado na Fig. 30. As barras de erro referem-se aos valores dos coeficientes de variação. Foram observadas diferenças significativas entre as eficiências de sorção com a PA virgem e degradada para todos os contaminantes. De maneira geral, a PA degradada foi capaz de sorver uma quantidade maior de ATZ, notando-se um aumento de aproximadamente 17%. Essa alteração pode estar diretamente relacionada ao fato da PA degradada apresentar características mais hidrofílicas, com a inclusão de grupos polares em sua estrutura o que pode aumentar a sua capacidade de sorção. Assim, as interações com os compostos mais hidrofílicos, como é o caso da ATZ, podem ser favorecidas. Esse resultado é bastante relevante do ponto de vista ambiental, pois os microplásticos presentes no ambiente, degradados naturalmente, podem transportar quantidades maiores de ATZ do que as encontradas nos experimentos controlados realizados em laboratório. No entanto, para os demais contaminantes foi observada uma diminuição na sorção quando a PA degradada foi utilizada, de aproximadamente 8% para o TEB, 6% para a TTR e 9% para a PGT. Por serem compostos mais hidrofóbicos, a alteração da hidrofobicidade na estrutura da PA pode afetar a sua capacidade de interação com essas moléculas, diminuindo assim a capacidade de sorção.

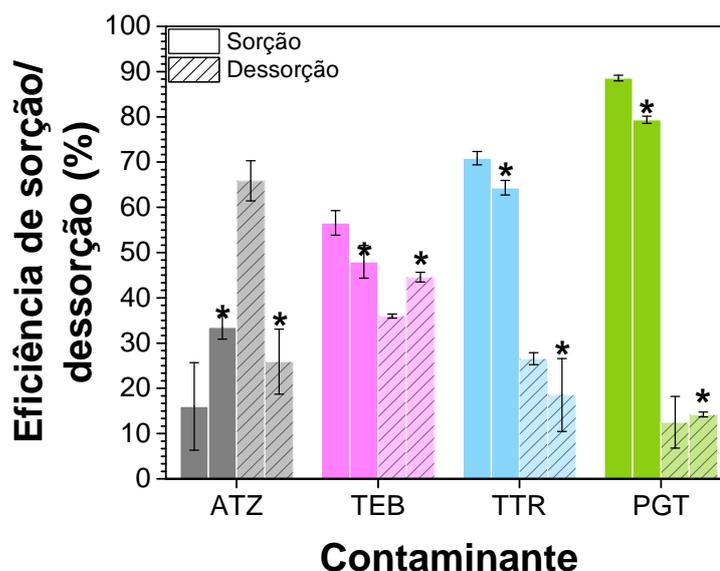


Figura 30 – Médias das eficiências de sorção e dessorção e coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para microplásticos de poliamida-PA virgem e degradada (*) para atrazina-ATZ, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em água ultrapura (AU) no tempo de equilíbrio (48 h).

A dessorção foi avaliada somente em AU e nos microplásticos de PA virgens e degradados a fim de avaliar a preferência dos contaminantes. Baseado no tempo de equilíbrio previamente determinado nos experimentos de sorção, as mesmas amostras de microplásticos contaminados foram utilizadas para a avaliação da dessorção. Com a PA virgem, somente para a ATZ, a eficiência de dessorção (~ 66%) foi maior que a eficiência de sorção (~ 16%), mostrando sua preferência em se manter solubilizada em água. O oposto foi observado para os contaminantes PGT, TTR e TEB, os quais apresentaram eficiências de dessorção de aproximadamente 12%, 26% e 36%, respectivamente. Com a PA degradada foram observadas eficiências de dessorção menores do que de sorção para todos os contaminantes. As médias dos valores de dessorção mostraram-se estatisticamente diferentes entre as duas PA utilizadas para a ATZ e o TEB. Para os hormônios não houve diferença significativa nas eficiências de dessorção.

Siri e colaboradores⁸⁶ observaram médias de dessorção de PGT em microplásticos de PE e PP de aproximadamente 30% em soluções artificialmente preparadas em laboratório, como água superficial e fluidos biológicos para simular o trato gastrointestinal. Resultados semelhantes foram encontrados ao avaliar a dessorção de ATZ em fluidos biológicos⁷⁷. Com isso, os mecanismos de sorção e dessorção estão diretamente relacionados à biodisponibilidade dos contaminantes no meio aquático. Sleight e colaboradores demonstraram que a biodisponibilidade do fenantreno e do 17α -etinilestradiol foi reduzida para 33% e 48%, respectivamente, quando esses compostos estavam sorvidos em microplástico de PVC. Por outro lado, a dessorção dos contaminantes dos microplásticos pode aumentar a biodisponibilidade causando danos à biota, mesmo em baixas concentrações.¹⁴⁶ Um fato

interessante é que os microplásticos podem atuar também como inibidores da degradação de alguns compostos, aumentando sua persistência no meio ambiente. Por exemplo, Concha-Graña e colaboradores¹⁴¹ observaram que a hidrólise do pesticida α -endossulfam foi atenuada quando microplásticos de PA estavam presentes no meio aquático.

5.4.5. Estudo teórico sobre as interações entre microplásticos de poliamida e os contaminantes

Através das simulações foi possível amostrar conformações diferentes do sistema e elucidar as interações entre os contaminantes ATZ, TTR e PGT com as partículas de PA. Conforme definido na Eq. 11, a E^{sor} representa a energia para transferir o contaminante da fase aquosa para o microplástico, ou seja, quanto menor a energia, mais facilmente o contaminante é sorvido pelo microplástico. As energias médias calculadas são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Energias médias calculadas com 32 configurações do sistema microplásticos de poliamida-PA-contaminante a partir das trajetórias da dinâmica molecular.

Cont.	Funcional DFT	a BSSE	$^a E^{fase\,gasa}$ *	$^a E^{água}$ *	$^b \Delta E^{solv}$	$^b E^{int}$	$^b E^{sor}$
ATZ	PBE0-D3	0,0081	-2585,5927	-2585,6530	-32,70	-13,5	19,18
	ω B97XD	0,0078	-2587,5040	-2587,5645	-33,10	-13,1	20,02
	M06-2X-D3	0,0079	-2587,2061	-2587,2670	-33,28	-11,54	21,73
TTR	PBE0-D3	0,0081	-2429,4389	-2429,4938	-29,41	-16,8	12,61
	ω B97XD	0,0076	-2431,4801	-2431,5355	-29,99	-16,4	13,62
	M06-2X-D3	0,0076	-2431,1289	-2431,1847	-30,23	-14,56	15,67
PGT	PBE0-D3	0,0085	-2506,7777	-2506,8338	-29,91	-17,8	12,09
	ω B97XD	0,0080	-2508,8857	-2508,9423	-30,54	-17,4	13,15
	M06-2X-D3	0,0080	-2508,5233	-2508,5799	-30,52	-15,48	15,05

* corrigido pelo BSSE; a em u.a.; b em kcal mol⁻¹

Os resultados da energia de sorção indicaram que a PGT (12-15 kcal mol⁻¹) é o contaminante que apresenta maior sorção no polímero de PA, seguido da TTR (13–16 kcal mol⁻¹). Enquanto que a ATZ (19-22 kcal mol⁻¹) é o que sorve menos, o que está de acordo com o observado experimentalmente. Além disso, os valores de ΔE^{solv} calculados prevêm uma maior solubilidade para a ATZ (33 mg L⁻¹) em água, comparada a PGT (8,8 mg L⁻¹) e TTR (23,4 mg L⁻¹).⁷² As simulações MD revelaram interações específicas entre os contaminantes e a PA, as quais compreendem principalmente interações não covalentes como ligações de hidrogênio (LH) e forças de van der Waals (vdW), o que também foi reportado na sorção de sulfametoxazol por microplásticos de PE¹⁴⁷ e fluoroquinolonas por microplásticos de PS¹⁴⁸. Algumas estruturas representativas do sistema PA-contaminante simulado são mostradas nas Figs. 31 e 32 com as distâncias intermoleculares na faixa de 1,7-2,1 Å. Assim, a Fig. 31A mostra a sorção de ATZ por meio de interações vdW entre os grupos -CH. A Fig. 31B mostra a ATZ como doadora e acceptora de LH N-H...N. Já nas Figs. 31C e 31D são mostradas a sorção através de LH N-H...O.

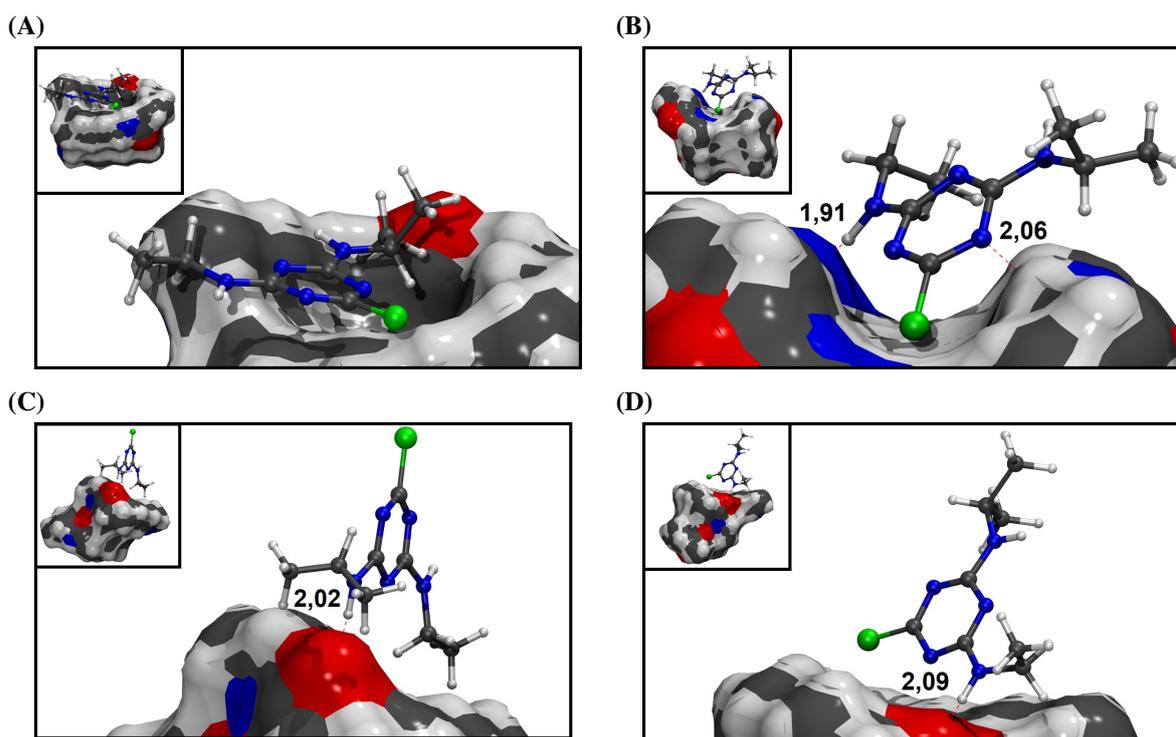


Figura 31 – Configurações de dinâmica molecular mostrando as principais interações do mecanismo de sorção da atrazina-ATZ em microplástico de poliamida-PA: (A) interações eletrostáticas entre grupos -CH, (B) ATZ como doadora e acceptora de ligação de hidrogênio-LH N-H...N, (C, D) ATZ como doadora de LH N-H...O. Os valores nas figuras correspondem aos comprimentos das LHs, em Å. Os átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono, hidrogênio e cloro são representados pelas cores vermelho, azul, cinza, branco e verde, respectivamente.

Para a TTR (49 átomos e uma área superficial de $338,683 \text{ \AA}^2$) e PGT (53 átomos e uma área superficial de $392,720 \text{ \AA}^2$), as interações de sorção ocorrem principalmente na superfície externa da PA, conforme mostrado na Fig. 32. Observou-se que as interações na superfície interna ocorrem principalmente pelas porções apolares através de vdW (Figs. 32d e 32f). Isso pode estar relacionado ao maior tamanho dessas moléculas em comparação com a ATZ (28 átomos e uma área superficial de $285,090 \text{ \AA}^2$), o que leva a uma dificuldade na penetração e estabilização na parte mais interna da PA.

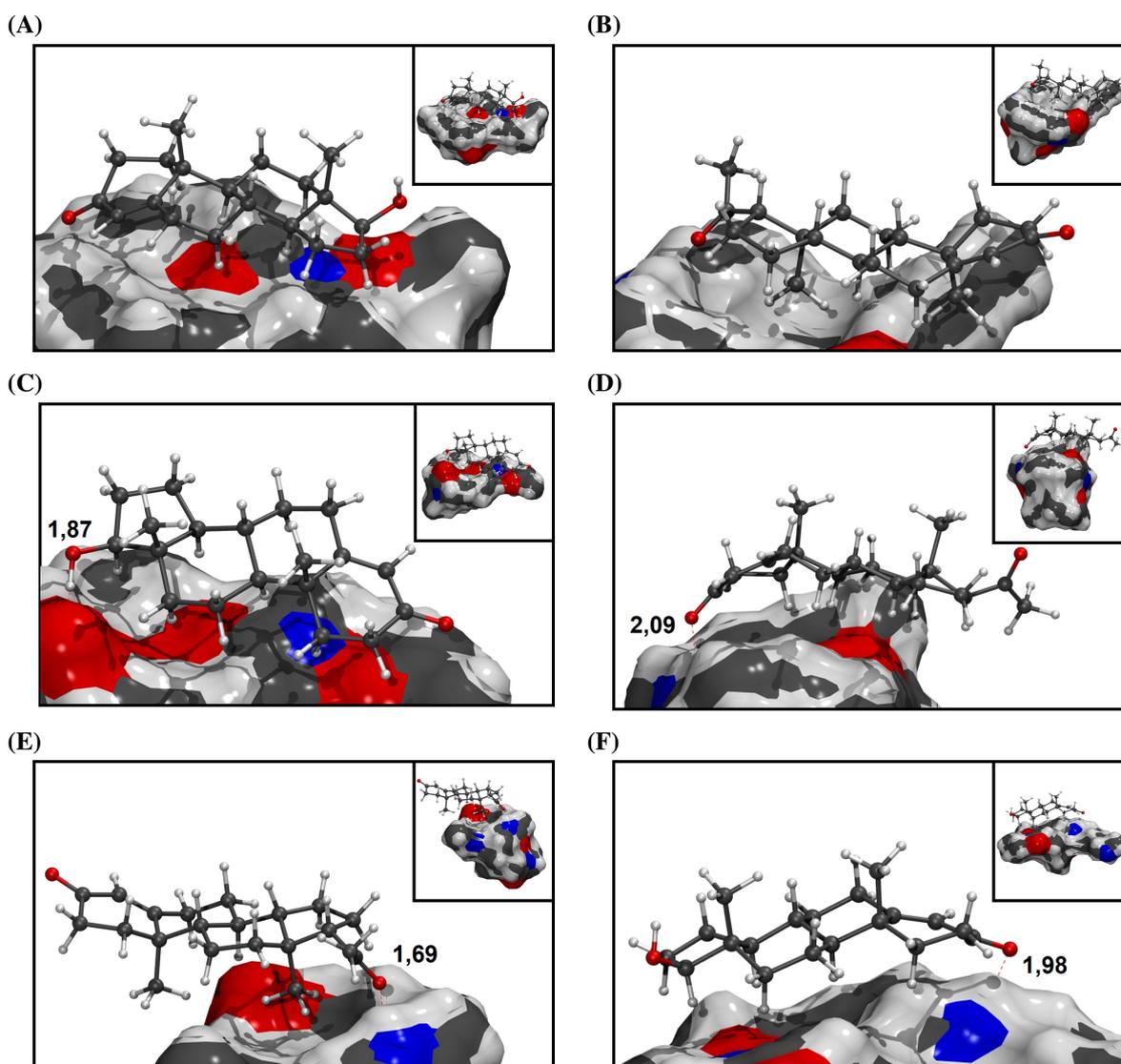


Figura 32 – Configurações de dinâmica molecular mostrando as principais interações do mecanismo de sorção da (A,C,E) testosterona-TTR e (B,D,F) progesterona-PGT em microplástico de poliamida-PA: (A,B) interações eletrostáticas entre grupos -CH, (C) TTR como doadora de ligação de hidrogênio-LH $O-H \cdots O$, (E) TTR e (D,F) PGT como acceptora de LH $N-H \cdots O$. Os valores nas figuras correspondem aos comprimentos das LHs, em Å. Os átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio são representados pelas cores vermelho, azul, cinza e branco, respectivamente.

O mecanismo de sorção ocorre principalmente via LH entre o contaminante e a superfície da PA. Com isso, o número de configurações que interagem via LH durante as simulações foi investigado para observar as diferenças na quantidade de sorção dos três compostos estudados. Na Fig. 33 é possível observar que as configurações amostradas do sistema PA-contaminante apresentaram em sua maioria apenas uma LH, e que a ATZ interage menos com as partículas de PA quando comparadas com outros contaminantes, com um total de LH igual a 6127 (1678 como acceptora e 4449 como doadora). A PGT é o composto que passa mais tempo interagindo por LH e como esperado, apenas como acceptora de LH, totalizando 16.686 LHs. Também foi possível notar que embora a TTR apresente um grupo

hidroxila em sua estrutura, ela interage principalmente como acceptora de LH (16.005 ligações), com um total de 16.238 LHs. Assim, esses resultados mostram que a maior sorção de PGT é impulsionada por sua estabilização via LH N-H...O na superfície do polímero, corroborando assim com os resultados obtidos experimentalmente que indicaram a formação da monocamada de Langmuir.

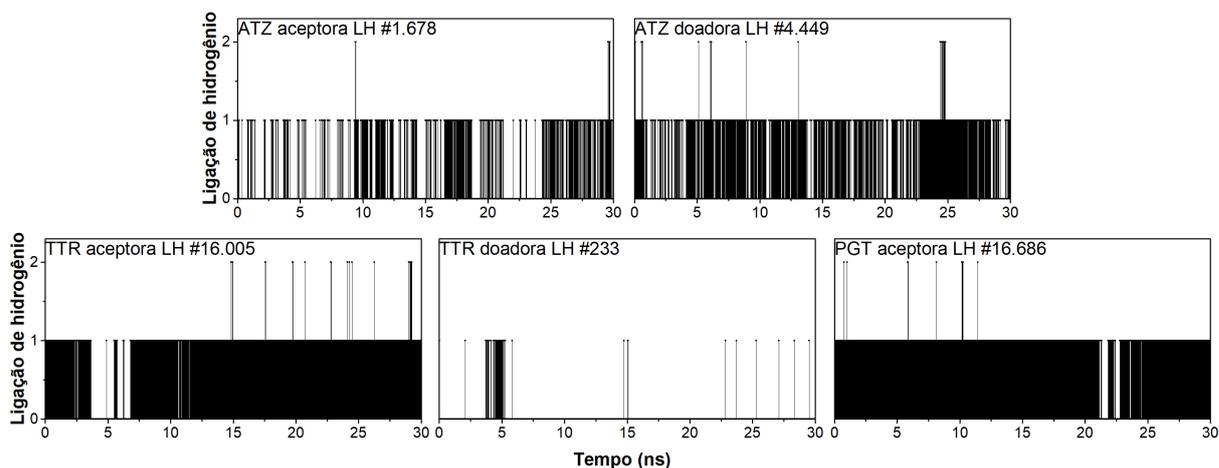


Figura 33 – Configurações de dinâmica molecular amostradas do sistema microplástico de poliamida-PA-contaminante (atrazina-ATZ, testosterona-TTR e progesterona-PGT) interagindo por ligações de hidrogênio-LH durante o tempo de simulação.

Do ponto de vista molecular, a eficiência de sorção e o co-transporte através da solução aquosa pode ser racionalizado em termos da polaridade e basicidade dos contaminantes e moléculas do polímeros. Por exemplo, os momentos dipolo da PGT, ATZ, TTR e PA são de aproximadamente 2,56 D, 4,34 D, 4,78 D e 4,20 D, respectivamente, o que é muito maior quando comparados ao momento dipolo da água ($\sim 1,85$ D). Então, os contaminantes podem facilmente solubilizar na água e o polímero pode ficar disperso em meio aquoso. Embora a ATZ tenha um momento dipolo menor, a sua solubilidade em água (33 mg L^{-1}) é maior do que a da TTR ($23,4 \text{ mg L}^{-1}$) devido à basicidade de seus grupos amino, que a torna mais eficientemente estabilizada por LH em solução aquosa. Por outro lado, ao comparar a energia de solvatação (ΔE^{solv}) da PGT, espera-se uma solubilidade semelhante a da TTR. No entanto, o momento dipolo da PGT é muito menor ($\sim 2,56$ D), resultando em menor solubilidade ($8,8 \text{ mg L}^{-1}$) e conseqüentemente maior sorção. Além disso, foi observado um aumento no momento dipolo médio do sistema PA-contaminante quando comparado ao do contaminante dissociado: $13,52$ D para PA-ATZ, $11,57$ D para PA-PGT e $11,32$ D para PA-TTR, aumentando a mobilidade do contaminante na água pelo co-transporte^{57,149}, como também foi mostrado para o bisfenol A sorvido em nanoplásticos⁵² e fármacos e produtos de higiene pessoal em microplásticos de PS⁸⁵.

Com a comprovação dos tipos de interações que ocorrem entre a PA e os contaminantes ATZ, TTR e PGT foi possível extrapolar e prever as interações desse polímero com o TEB. Com isso, o TEB é capaz de se comportar como acceptor de LH do tipo N-H...N através da interação

do anel de 5 membros do TEB contendo os átomos de N, conforme observado no esquema da Fig. 34A. Além disso, a LH do tipo N-H...O também pode ser observada nesse sistema (Fig. 34B).

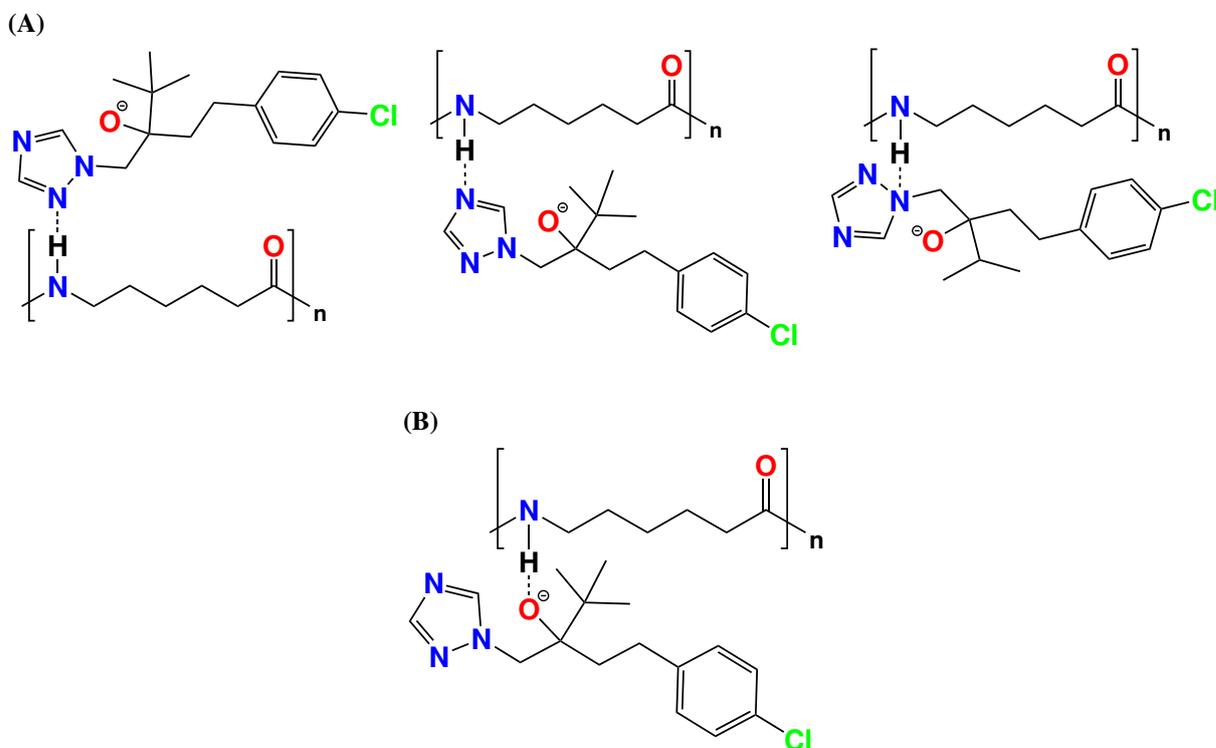


Figura 34 – Esquema de possíveis interações entre o tebuconazol-TEB e os microplásticos de poliamida-PA. (A) TEB comoceptor de ligação de hidrogênio-LH N-H...N e (B) TEB comoceptor de LH N-H...O.

5.5. MICROPLÁSTICOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Para efeito de comparação, foram realizados experimentos de sorção com os 5 contaminantes em microplásticos de PET virgem. De acordo com a caracterização química, esses microplásticos apresentaram uma área superficial significativamente maior ($14,251 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) do que os de PA ($0,788 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Além disso, por apresentar estrutura química diferente da PA, mudanças no comportamento da sorção desses compostos foram observadas.

5.5.1. Cinética de sorção

As quantidades de ATZ, CAF, TEB, TTR e PGT sorvidas em microplásticos de PET virgem (q_t) em função de seus tempos de contato em AU são mostradas na Fig. 35. Assim como nos experimentos com a PA, os estudos cinéticos demonstraram que a sorção ocorre nas primeiras horas de contato e um aumento considerável em q_t foi observado nas primeiras 12 h. O equilíbrio foi alcançado antes de 48 h, não sendo observada nenhuma alteração significativa em q_t para todos os contaminantes até o tempo final de contato (108 h). Os modelos cinéticos

de PPO e PSO foram aplicados e os parâmetros cinéticos para cada contaminante podem ser visualizados na Tabela 9.

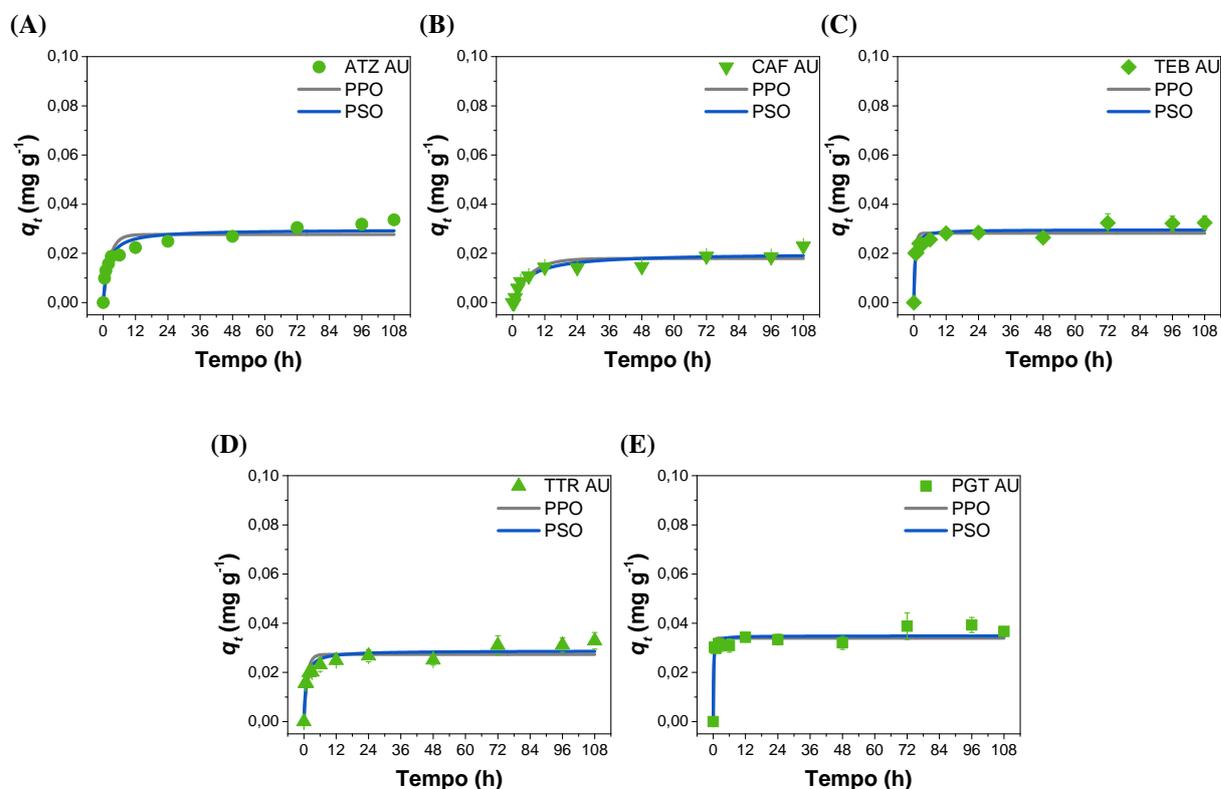


Figura 35 – Cinética de sorção de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para a (A) atrazina-ATZ, (B) cafeína-CAF, (C) tebuconazol-TEB, (D) testosterona-TTR e (E) progesterona-PGT com microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET em água ultrapura (AU).

Tabela 9 – q_e experimental (Exptl) e parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) em água ultrapura (AU) para atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET.

Matriz	Cont.	Exptl		PPO			PSO			
		q_e	q_e	erro q_e	k_1	R^2	q_e	erro q_e	k_2	R^2
AU	ATZ	0,0269	0,0277	3,0	0,4	0,8436	0,0297	10,4	19	0,9241
	CAF	0,0146	0,0179	22,6	0,2	0,9146	0,0200	37,0	8,9	0,9413
	TEB	0,0265	0,0282	6,4	1,7	0,8639	0,0296	11,7	90	0,9298
	TTR	0,0251	0,0273	8,8	0,8	0,8278	0,0288	14,7	44	0,9106
	PGT	0,0320	0,0339	5,9	4,0	0,9128	0,0348	8,8	237	0,9358

q_e em mg g^{-1} ; erro q_e em %; k_1 em h^{-1} ; k_2 em $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$

O modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ($R^2 > 0,91$), seguindo a mesma tendência dos experimentos com PA. No entanto, os maiores erros relativos de q_e foram observados para esse modelo, variando de 8,8% a 37,0%, quando comparados ao PPO (3,0% a 22,6%). Em relação à velocidade da sorção foi observado que a CAF apresentou

o menor valor de k_2 ($8,9 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), indicando um processo mais lento. Seguida pela ATZ, TTR, TEB e PGT, sequência essa que foi diferente da obtida com PA.

Um aumento nos valores de q_e experimentais foi observado para a ATZ, em comparação aos valores obtidos utilizando microplásticos de PA virgens, indicando que esse pesticida foi mais eficientemente sorvido em microplásticos de PET. Esse aumento foi de cerca de 2 vezes, de $0,0156 \text{ mg g}^{-1}$ (PA) para $0,0269 \text{ mg g}^{-1}$ (PET). O mesmo comportamento foi observado para a CAF, visto que em microplásticos de PA não foi observada sorção. Por outro lado, uma redução nos valores de q_e foi observada para os demais compostos, sendo de $0,0366 \text{ mg g}^{-1}$ (PA) para $0,0265 \text{ mg g}^{-1}$ (PET) para o TEB, $0,0689 \text{ mg g}^{-1}$ (PA) para $0,0251 \text{ mg g}^{-1}$ (PET) para a TTR e $0,0833 \text{ mg g}^{-1}$ (PA) para $0,0320 \text{ mg g}^{-1}$ (PET) para a PGT. Não existem dados de sorção em PET com esses contaminantes para efeitos de comparação, visto que nos únicos 2 trabalhos que avaliaram a sorção nesse polímero, não foram feitos estudos de cinética.^{76,79}

5.5.2. Eficiência de sorção

A PGT comportou-se de forma similar aos experimentos com PA e foi mais sorvida do que os demais contaminantes (53%), conforme observado na Fig. 36. No entanto, esse valor é quase 2 vezes inferior do que o encontrado com PA nas mesmas condições (AU com a mistura dos 5 contaminantes). Da mesma forma, uma redução na eficiência de sorção também foi notada para TEB (de 57% para 37%) e TTR (de 71% para 30%) nos microplásticos de PET, quando comparada com as sorções em PA. Por outro lado, foi observado um aumento de 16% (PA) para 27% (PET) na sorção de ATZ. Assim como para a CAF, que apresentou uma sorção de 15% em PET. Essas alterações nas eficiências de sorção estão diretamente relacionadas com a hidrofobicidade dos contaminantes, pois foi observado que houve uma interação mais eficiente com o PET para os compostos mais hidrofílicos (CAF e ATZ) e menos eficiente para os compostos mais hidrofóbicos (TEB, TTR e PGT), em comparação com a PA.

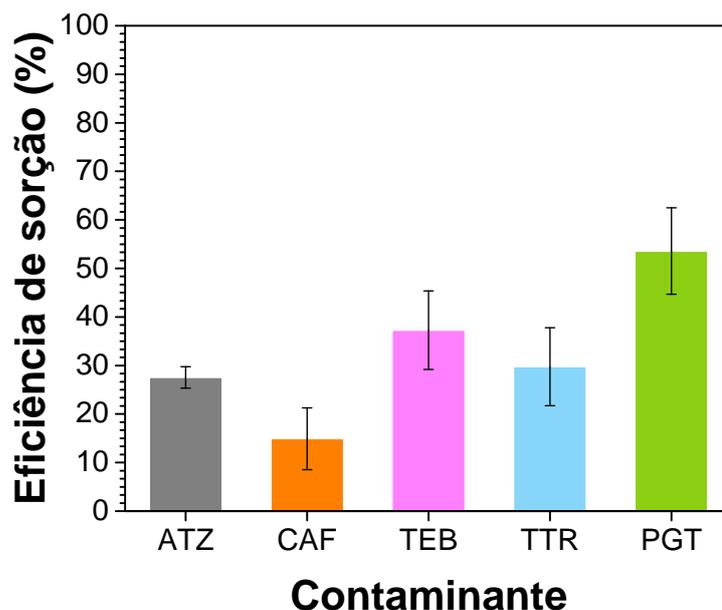


Figura 36 – Médias das eficiências de sorção e coeficiente de variação (representado pelas barras de erro) para microplásticos de poli(tereftalato de etileno) para atrazina-ATZ, cafeína-CAF, tebuconazol-TEB, testosterona-TTR e progesterona-PGT em água ultrapura (AU) no tempo de equilíbrio (48 h).

Ateia e colaboradores⁷⁶ estudaram a sorção de ATZ em microplásticos de PET obtidos a partir da moagem de embalagens de bebidas. Em seus estudos, notaram que o PET apresentou uma eficiência de sorção de aproximadamente 40% para a ATZ, contra ~90% em PA (nylon 66) e ~70% em PA (nylon 1). Uma sorção insignificante de ATZ também foi observada em outro trabalho⁷⁹ e nenhuma discussão em torno desse comportamento foi realizada pelos autores. Particularmente, para a ATZ, interações do tipo π - π entre o anel N-aromático da ATZ e o anel do PET (Fig. 37A) são observadas, o que não ocorre com a PA devido à ausência de anel em sua estrutura. Assim, essas interações poderiam justificar o aumento da sorção de ATZ em PET. Além disso, LHs (Fig. 37B) também podem ocorrer simultaneamente em vários sítios do PET, o que poderia estabilizar o sistema PET-ATZ. Interações do tipo π - π também são observadas no sistema PET-CAF (Fig. 38), o que pode explicar a maior capacidade de sorção desse polímero quando comparado à PA.

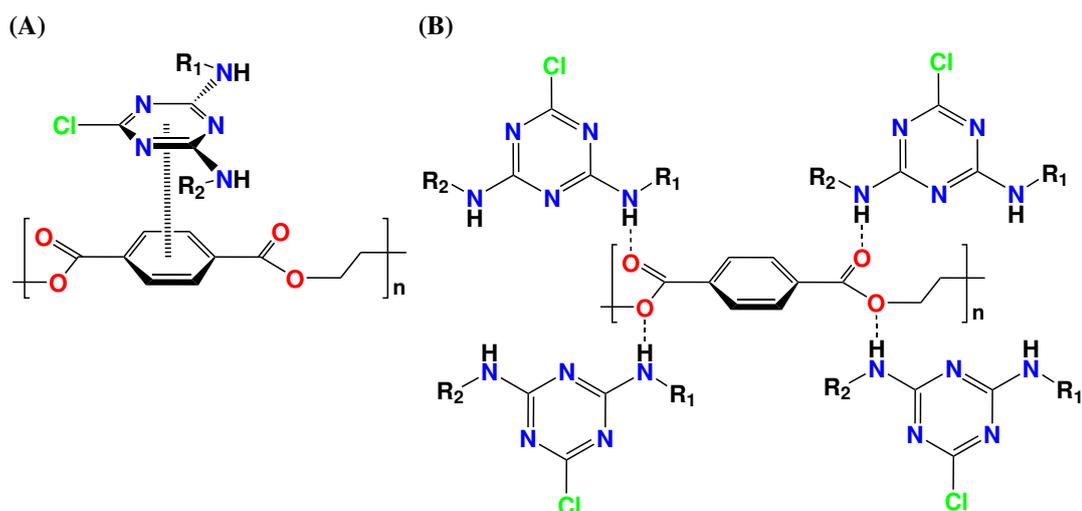


Figura 37 – Esquema de interações entre a atrazina-ATZ e os microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET. (A) interações do tipo π - π entre o anel aromático do PET e o anel N-aromático da ATZ e (B) ATZ como doadora de ligação de hidrogênio-LH N-H...O.

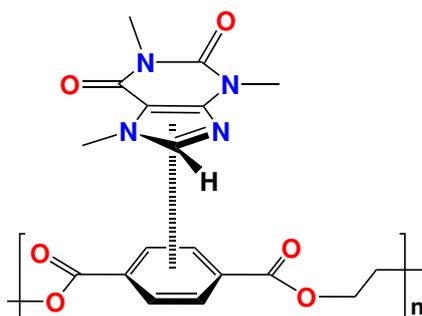


Figura 38 – Esquema de interações do tipo π - π entre o anel N-aromático da cafeína-CAF e anel aromático do microplástico de poli(tereftalato de etileno)-PET.

Por outro lado, para os compostos mais hidrofóbicos, a sorção em PET foi menor do que em PA. Conforme comentado anteriormente, tanto o PET quanto a PA são considerados polímeros polares, com diferenças em seus grupos funcionais. Assim, a presença do anel aromático na estrutura do PET possibilita interações do tipo π - π , tanto com o anel aromático (Fig. 39A), quanto com o anel de 5 membros do TEB (Fig. 39B). Embora essas interações ocorram somente com o PET, são consideradas mais fracas do que as LHs observadas com a PA, o que poderia influenciar as diferenças nas eficiências de sorção nesses dois polímeros. O mesmo pode ser observado para a PGT, que com o PET é incapaz de interagir via LH (Fig. 40).

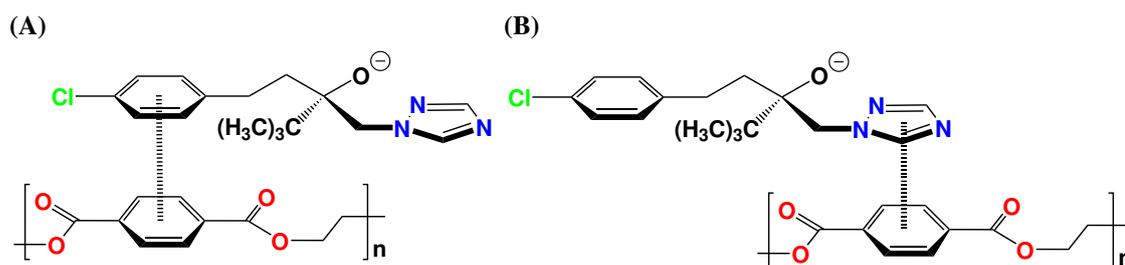


Figura 39 – Esquema de interações do tipo π - π entre o anel aromático dos microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET com o (A) o anel aromático do tebuconazol-TEB e (B) o anel *N*-aromático do TEB.

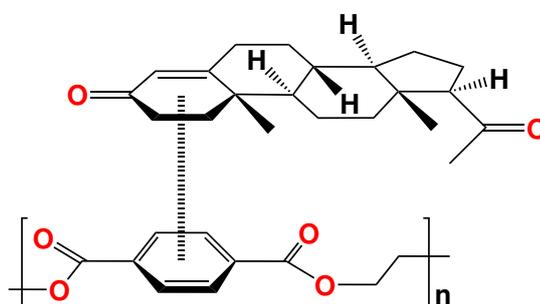


Figura 40 – Esquema de interações do tipo π - π entre o anel da progesterona-PGT e o anel aromático do microplástico de poli(tereftalato de etileno)-PET.

Tanto interações π - π quanto interações com a TTR agindo como doadora de LH do tipo $O-H \cdots O$ podem ocorrer no sistema PET-TTR, conforme observado nas Figs. 41A e 41B, respectivamente. No entanto, a TTR foi menos eficientemente sorvida pelo PET (30%) quando comparada com a PA (71%). Conforme discutido anteriormente, embora a TTR apresente um grupo hidroxila em sua estrutura, ela interage com a PA principalmente como aceptora de LH, ou seja, a quantidade de interações com a TTR agindo como doadora de LH é insignificante. Assim, pode-se extrapolar essa observação para o PET, inferindo que a TTR passa menos tempo interagindo via LH e a quantidade dessas interações é insuficiente para provocar um aumento significativo na eficiência de sorção.

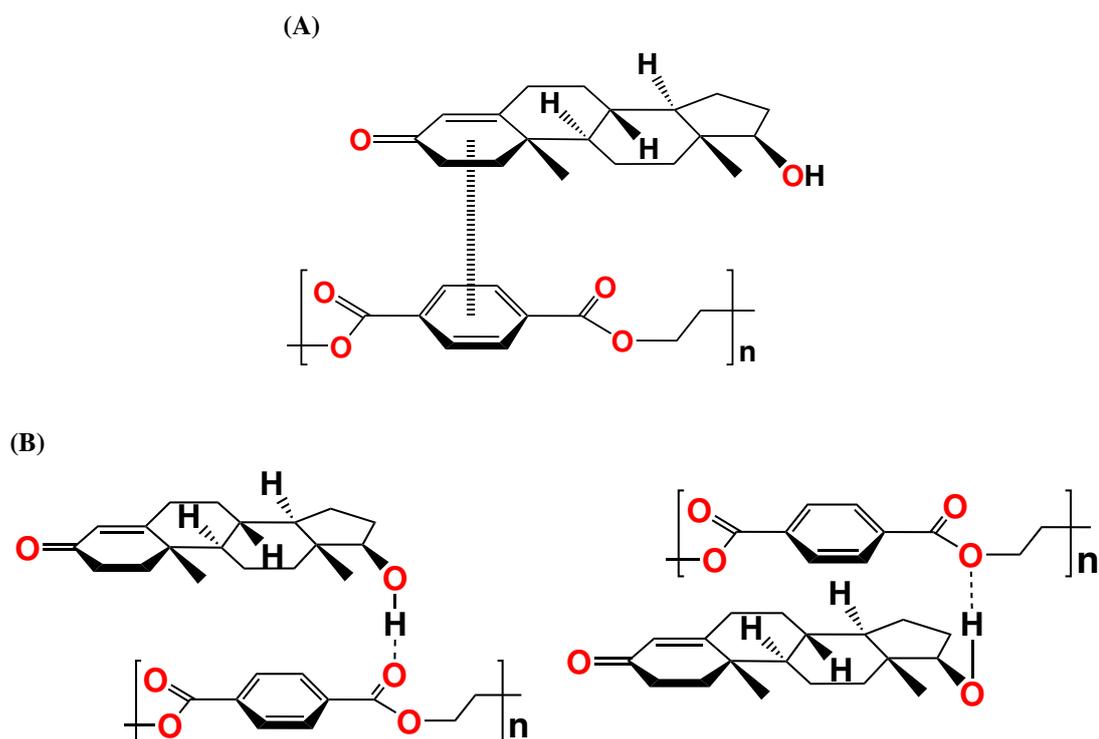


Figura 41 – Esquema de interações entre a testosterona-TTR e os microplásticos de poli(tereftalato de etileno)-PET. (A) interações do tipo π - π entre o anel aromático do PET e o anel da TTR e (B) TTR como doadora de ligação de hidrogênio-LH $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

6. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesta tese mostraram que os microplásticos de PA e PET são capazes de sorver quantidades significativas dos contaminantes selecionados. O protocolo experimental desenvolvido mostrou-se eficaz para os estudos de sorção, utilizando experimentos de cinética e isoterma. Além disso, o método utilizado nos cálculos computacionais demonstrou grande precisão com os dados experimentais. Foi observado que a estrutura e o nível de degradação do polímero influenciam diretamente em sua capacidade de sorção, bem como, as propriedades físico-químicas dos compostos avaliados, como $\log K_{OW}$, pKa e solubilidade em água. Assim, TEB, TTR e PGT foram mais eficientemente sorvidos por microplásticos de PA e ATZ e CAF por microplásticos de PET.

Outro fator que contribui para o aumento ou a diminuição na capacidade de sorção é a característica do sistema, por exemplo, pH e salinidade. Relatou-se que o aumento na sorção de ATZ e TEB por microplásticos de PA em ambiente aquoso com alta força iônica (AM) pode estar relacionado ao efeito *salting-out* e também à blindagem da carga negativa do TEB. O oposto, a diminuição na sorção de TTR e PGT nesse mesmo polímero, foi atribuído ao efeito *salting-in* e a uma possível competição entre os íons salinos e os contaminantes em solução.

Os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo cinético de PSO, tanto nos experimentos com PA, quanto com PET, indicando que a sorção pode compreender um conjunto de vários processos que ocorrem simultaneamente. Em geral, com PA, a ATZ apresentou uma constante de velocidade (k_2) maior do que os outros compostos, seguida da PGT, TTR e TEB. Já com PET, a velocidade de sorção foi maior para PGT, seguida do TEB, TTR, ATZ e CAF. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou um melhor ajuste nos experimentos realizados com PA, sugerindo a formação de uma monocamada na superfície do microplástico.

Com os cálculos computacionais foram elucidadas as interações entre a PA e os contaminantes ATZ, TTR e PGT, mostrando que esses interagem preferencialmente por forças de vdW e LHs. A PGT é o composto que possui o maior número de LH durante o tempo de simulação estudado, e também é o que apresenta menor E^{sor} , indicando sua preferência em permanecer sorvida ao microplástico. Além disso, a PGT apresentou a menor eficiência de dessorção, o que reforça sua preferência de sorção. Foi possível também prever as interações desse microplástico com o TEB, o qual pode atuar como acceptor de LH do tipo N-H...N e N-H...O. Para o PET foram propostas as interações com os cinco contaminantes, identificando possíveis LH com ATZ e TTR e interações do tipo π - π com a CAF, TEB e PGT.

A PA fotodegradada foi capaz de sorver uma quantidade maior de ATZ, o composto mais hidrofílico que apresentou sorção em PA virgem, o que está diretamente ligado à inclusão de grupos polares na estrutura do polímero durante o processo de degradação. Para os demais compostos, mais hidrofóbicos, foi observada uma queda na eficiência de sorção. Assim, esses resultados sugerem que no ambiente aquático, os microplásticos podem ser capazes de transportar quantidades maiores de compostos hidrofílicos devido ao grau de degradação que

apresentam nesse meio.

Por fim, a proposta desta tese de fornecer dados teóricos e experimentais de sorção de alguns contaminantes aquáticos em microplásticos de PA e PET foi alcançada com êxito. A expansão dos resultados obtidos aqui para o ambiente pode facilitar o entendimento da dinâmica de sorção desses e de outros compostos com características físico-químicas semelhantes. A elucidação dos mecanismos de sorção é de fundamental importância, visto que a capacidade dos microplásticos de atuarem como vetores de contaminantes está diretamente relacionada à biodisponibilidade desses compostos para a biota. Além disso, a influência na degradação dessas moléculas e a inserção de compostos potencialmente tóxicos no ambiente aquático também são respostas obtidas através de estudos como este.

Com este trabalho foi observado que as propriedades físico-químicas do meio aquático influenciam diretamente na capacidade de sorção dos microplásticos. Assim, a caracterização das matrizes aquáticas se faz necessária. Parâmetros, como teor de matéria orgânica, concentração de metais, teor de oxigênio dissolvido, entre outros, também podem influenciar o comportamento de sorção dos microplásticos. Portanto, resultados de experimentos que levam em consideração esses parâmetros podem ser complementares com os dados obtidos no presente trabalho. Além disso, a influência dos parâmetros ambientais nos estudos de sorção com o PET também pode ser melhor explorada em futuros trabalhos, bem como o efeito da concentração de contaminantes utilizando experimentos de isoterma.

7. PUBLICAÇÕES

Até a defesa desta tese de doutorado, foi publicado um artigo de autoria principal contendo parte dos resultados obtidos neste projeto. Além disso, durante o doutorado foram publicados nove artigos científicos em co-autoria. Essas publicações podem ser visualizadas na seção 7.1. Dezesete trabalhos foram apresentados em congressos, sendo sete deles de autoria principal e outros dez como co-autora, conforme mostrado na seção 7.2.

7.1. Artigos científicos

- **Dias, M.A.**, Batista, P.R., Ducati, L.C., Montagner, C.C. Insights into sorption and molecular transport of atrazine, testosterone, and progesterone onto polyamide microplastics in different aquatic matrices. *Chemosphere*, **2023**, 318, 137949.
[DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.137949](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137949) 
- Alexandre, D.S., Ogura, A.P., Pinto, T.J.S., Soares, M.B., Alleoni, L.R.F., Montagner, C.C., Zacharias, T.O., **Dias, M.A.**, Espíndola, E.L.G. Biochar from sugarcane straw reduces the toxicity of soils contaminated with 2,4-D and fipronil, isolated and in a mixture, on multispecies microcosms. *Water Air Soil Pollut.*, **2023**, 234, 615.
[DOI:10.1007/s11270-023-06629-6](https://doi.org/10.1007/s11270-023-06629-6) 
- Sodr , F.F., Arowojolu, I.M., Canela, M.C., Ferreira, R.S., Fernandes, A.N., Montagner, C.C., Vidal, C., **Dias, M.A.**, Abate, G., Silva, L.C., Grassi, M.T., Bertoldi, C., Fadini, P.S., Urban, R.C., Ferraz, G.M., Schio, N.S., Waldman, W.R. How natural and anthropogenic factors should drive microplastic behavior and fate: The scenario of Brazilian urban freshwater. *Chemosphere*, **2023**, 340, 139813.
[DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.139813](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139813) 
- Viana, L.F., Crispim, B.A., Kummrow, F., Lima, N.A., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C., Pereira, R.H.G., Barros, A., Barufatti A. Occurrence of contaminants of emerging concern and their risks to the Pantanal Sul-Mato-Grossense aquatic biota, Brazil. *Chemosphere*, **2023**, 337, 139429.
[DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.139429](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139429) 
- Ogura, A.P., Lima, J., Silva, L.M., **Dias, M.A.**, Rodrigues, V.S., Montagner, C.C., Espíndola, E.L.G. Phytotoxicity of 2,4-D and fipronil mixtures to three green manure species. *J. Environ. Sci. Health B*, **2023**, 58(3), 262-272.
[DOI:10.1080/03601234.2023.2178789](https://doi.org/10.1080/03601234.2023.2178789) 
- Moreira, R.A., Polo-Castellano, C., Cordero-de-Castro, A., **Dias, M.A.**, Pinto, T.J.S., Montagner, C.C., Espíndola, E.L.G., Blasco, J., Cristiano, V.M. Short and long-term exposure to the pesticides fipronil and 2,4-D: Effects on behavior and life history of

Daphnia magna. *Chemosphere*, **2023**, 310, 136719.

DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.136719 

- Moreira, R.A., Cordero-de-Castro, A., Polo-Castellano, C., Pinto, T.J.S., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C., Espíndola, E.L.G., Cristiano, V.M., Blasco, J. Avoidance responses by *Danio rerio* reveal interactive effects of warming, pesticides and their mixtures. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 847, 157525.
DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.157525 
- Stefano, P.H.P., Roisenberg, A., Santos, M.R., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: a combined multidisciplinary approach and self-organizing maps. *Chemosphere*, **2022**, 299, 134395.
DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.134395 
- Petrucci, J.F.S., Barreto, D.N., **Dias, M.A.**, Felix, E.P., Cardoso, A.A. Analytical methods applied for ozone gas detection: a review. *Trends Anal. Chem.*, **2022**, 149, 116552.
DOI:10.1016/j.trac.2022.116552 
- Montagner, C.C., **Dias, M.A.**, Paiva, E.M., Vidal, C. Microplásticos: ocorrência ambiental e desafios analíticos. *Quim. Nova*, **2021**, 44(10), 1328-1352 (Capa)
DOI:10.21577/0100-4042.20170791 

7.2. Trabalhos apresentados em congressos

- **Dias, M.A.**, Araújo, E.V., Montagner, C. Matrix effect challenges to pesticide quantification in different layers of sugarcane. Em: 46º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindoia-SP, 2023. (Pôster/Apresentação oral) Disponível em: 46 RASBQ 2023 
- **Dias, M.A.**, Batista, P.R., Ducati, L.C., Montagner, C.C. Combining experimental and theoretical approaches to investigate the sorption behavior of contaminants onto polyamide microplastics. Em: UNESCO-IWRA Online Conference 2023. (Pôster) Disponível em: UNESCO-IWRA 2023 
- Morishita, K.N., Santos, V.S., Madeira, C.L., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. Interaction of polyethylene microplastics with imidacloprid and hexazinone. Em: UNESCO-IWRA Online Conference 2023. (Pôster) Disponível em: UNESCO-IWRA 2023 
- Madeira, C.L., **Dias, M.A.**, Morishita, K.N., Montagner, C.C. Interaction of the pesticide fipronil and its biodegradation products with polyethylene microplastics in ultrapure and river water. Em: UNESCO-IWRA Online Conference 2023. (Apresentação oral) Disponível em: UNESCO-IWRA 2023 

-
- Domingues, R., **Dias, M.A.**, Starling, M.C., Neves, T., Montagner, C.C. Occurrence of emerging contaminants in Pampulha Lake: anthropic pollution of a UNESCO Heritage Site. Em: UNESCO-IWRA Online Conference 2023. (Apresentação oral) Disponível em: UNESCO-IWRA 2023 [🔗](#)
 - Duarte, E.S., **Dias, M.A.**, Montagner, C., Bertoldi, C., Fernandes, A.N. Microplastics and organic contaminants on the surface water of river Guaíba. Em: 20º Encontro Nacional de Química Analítica, Bento Gonçalves-RS, 2022. (Pôster) Disponível em: 20 ENQA 2022 [🔗](#)
 - Fonseca, V., **Dias, M.**, Montagner, C., Bertoldi, C., Fernandes, A. Preliminary study concern the presence of microplastics and organic contaminants in the estuarine zone of river Tramandaí. Em: 20º Encontro Nacional de Química Analítica, Bento Gonçalves-RS, 2022. (Pôster) Disponível em: 20 ENQA 2022 [🔗](#)
 - **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. It's raining emerging contaminants! Em: 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maceió-AL, 2022. (Pôster) Disponível em: 45 RASBQ 2022 [🔗](#)
 - **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. Microplastics as chemical transport vectors in the real fresh- and seawater. Em: 44ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, online, 2021. (Vídeo-pôster) Disponível em: 44 RASBQ 2021 [🔗](#)
 - **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. Dealing with contaminants sorption by microplastics in seawater. Em: LatinXChem Twitter Conference, online, 2021. (Vídeo-pôster) Disponível em: LatinXChem 2021 [🔗](#)
 - Vidal, C., Paiva, E.M., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. Microplastics in the environment: a perspective from instrumental analysis. Em: LatinXChem Twitter Conference, online, 2021. (Vídeo-pôster) Disponível em: LatinXChem 2021 [🔗](#)
 - Marestoni, I.F., Negro, G.S., Espíndola, E.L.G., Bernegossi, A.C., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C., Ogura, A.P. Aplicação de microalgas na biorremediação de águas contaminadas com fipronil e avaliação ecotoxicológica com cladóceros. Em: XVI Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, online, 2021. (Vídeo-Pôster)
 - Negro, G.S., Marestoni, I.F., Espíndola, E.L.G., **Dias, M.A.**, Montagner, C.C., Ogura, A.P. Remoção de fipronil e 2,4-D em mistura: tratamento com carvão ativado em pó e ensaios ecotoxicológicos. Em: XVI Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, online, 2021. (Vídeo-Pôster)
 - Ferreira, B.S., Montagner, C.C., **Dias, M.A.** Determinação de contaminantes emergentes em água da chuva nas cidades de São Paulo, Campinas e Brotas (SP). Em: XXIX Congresso de Iniciação Científica da Unicamp, online, 2021. (Vídeo-Pôster)

-
- **Dias, M.A.**, Montagner, C.C. It's raining emerging contaminants! Em: 43ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, online, 2020. (Vídeo-Pôster) Disponível em: 43 RASBQ 2020 [🔗](#)
 - **Dias, M.A.**, Vidal, C., Anjos, J.S.X., Medeiros, J.F., Montagner, C.C. Ocorrência de contaminantes emergentes e caracterização de plásticos e microplásticos no Ribeirão das Pedras - Campinas/SP. Em: XIV Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry, IX Encontro Nacional de Química Ambiental, XII Workshop em Avanços Recentes no Preparo de Amostras e II Seminário CORSAN de Pesquisa e Inovação, Bento Gonçalves-RS, 2019. (Pôster) Disponível em: XIV LASEAC 2019 [🔗](#)
 - Vidal, C., **Dias, M.A.**, Pasquini, C., Montagner, C.C. Ocorrência de microplásticos em rios de São Paulo: amostragem com peneiras granulométricas e caracterização espectroscópica. Em: XIV Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry, IX Encontro Nacional de Química Ambiental, XII Workshop em Avanços Recentes no Preparo de Amostras e II Seminário CORSAN de Pesquisa e Inovação, Bento Gonçalves-RS, 2019. (Pôster) Disponível em: XIV LASEAC 2019 [🔗](#)

REFERÊNCIAS

- [1] Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), 25–29.
- [2] Fadare, O. O.; Okoffo, E. D. Covid-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment. *Sci. Total Environ.* **2020**, *737*, 140279.
- [3] Aragaw, T. A. Surgical face masks as a potential source for microplastic pollution in the COVID-19 scenario. *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, *159*, 111517.
- [4] Silva, A. L. P.; Prata, J. C.; Walker, T. R.; Duarte, A. C.; Ouyang, W.; Barcelò, D.; Rocha-Santos, T. Increased plastic pollution due to COVID-19 pandemic: Challenges and recommendations. *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126683.
- [5] Plastics Europe. Plastics — the Facts 2021. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 2021; <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>, Online; acesso em 25/07/2023.
- [6] Organisation for Economic Co-operation and Development. Global Plastics Outlook. 2022; https://www.oecd-ilibrary.org/environment/global-plastics-outlook_de747aef-en, Online; acesso em 24/03/2023.
- [7] Associação Brasileira da Indústria do Plástico. 4ª Pesquisa Anual de índice de Reciclagem de Plástico no Brasil. 2022; <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/01/pesquisa-links.pdf>, Online; acesso em 29/06/2023.
- [8] Carpenter, E. J.; Smith Jr., K. L. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science* **1972**, *175*, 1240–1241.
- [9] Gomes, C. M. B. Lançamento de partículas de polietileno à costa do Rio Grande do Sul. *Separatas da Revista Veritas* **1972**, *70/73*, 174–206.
- [10] Lebreton, L.; Slat, B.; Ferrari, F.; Sainte-Rose, B.; Aitken, J.; Marthouse, R.; Hajbane, S.; Cunsolo, S.; Schwarz, A.; Levivier, A.; others Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 4666.
- [11] Arthur, C.; Baker, J. E.; Bamford, H. A. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. *NOAA Marine Debris Program* **2009**, 530.
- [12] Zhang, Z.; Zhao, S.; Chen, L.; Duan, C.; Zhang, X.; Fang, L. A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks. *Environ. Pollut.* **2022**, 119374.
- [13] Yusuf, A.; Sodiq, A.; Giwa, A.; Eke, J.; Pikuda, O.; Eniola, J. O.; Ajiwokewu, B.; Sambudi, N. S.; Bilad, M. R. Updated review on microplastics in water, their occurrence, detection, measurement, environmental pollution, and the need for regulatory standards. *Environ. Pollut.* **2022**, *292*, 118421.
- [14] Zhang, Y.; Kang, S.; Allen, S.; Allen, D.; Gao, T.; Sillanpää, M. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth Sci. Rev.* **2020**, *203*, 103118.

-
- [15] Ragusa, A.; Svelato, A.; Santacroce, C.; Catalano, P.; Notarstefano, V.; Carnevali, O.; Papa, F.; Rongioletti, M. C. A.; Baiocco, F.; Draghi, S.; others Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environ. Int.* **2021**, *146*, 106274.
- [16] Leslie, H. A.; Van Velzen, M. J.; Brandsma, S. H.; Vethaak, A. D.; Garcia-Vallejo, J. J.; Lamoree, M. H. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environ. Int.* **2022**, *163*, 107199.
- [17] Amato-Lourenço, L. F.; Carvalho-Oliveira, R.; Júnior, G. R.; dos Santos Galvão, L.; Ando, R. A.; Mauad, T. Presence of airborne microplastics in human lung tissue. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *416*, 126124.
- [18] Jenner, L. C.; Rotchell, J. M.; Bennett, R. T.; Cowen, M.; Tentzeris, V.; Sadofsky, L. R. Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy. *Sci. Total Environ.* **2022**, *831*, 154907.
- [19] Yang, Y.; Xie, E.; Du, Z.; Peng, Z.; Han, Z.; Li, L.; Zhao, R.; Qin, Y.; Xue, M.; Li, F.; others Detection of various microplastics in patients undergoing cardiac surgery. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57*, 10911–10918.
- [20] Richardson, S. D.; Kimura, S. Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 546–582.
- [21] Hermabessiere, L.; Dehaut, A.; Paul-Pont, I.; Lacroix, C.; Jezequel, R.; Soudant, P.; Duflos, G. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review. *Chemosphere* **2017**, *182*, 781–793.
- [22] Akoueson, F.; Chbib, C.; Monchy, S.; Paul-Pont, I.; Doyen, P.; Dehaut, A.; Duflos, G. Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: A review. *Sci. Total Environ.* **2021**, *773*, 145073.
- [23] Khan, F. R.; Patsiou, D.; Catarino, A. I. *Handbook of Microplastics in the Environment*; Springer, 2022; pp 697–736.
- [24] Kirstein, I. V.; Kirmizi, S.; Wichels, A.; Garin-Fernandez, A.; Erler, R.; Löder, M.; Gerdts, G. Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Mar. Environ. Res.* **2016**, *120*, 1–8.
- [25] Viršek, M. K.; Lovšin, M. N.; Koren, Š.; Kržan, A.; Peterlin, M. Microplastics as a vector for the transport of the bacterial fish pathogen species *Aeromonas salmonicida*. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *125*, 301–309.
- [26] Science Museum. The age of plastic: from Parkesine to pollution. 2019; <https://www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories/chemistry/age-plastic-parkesine-pollution>, Online; acesso em 05/09/2022.
- [27] Plastics Industry Association. History of plastics. 2023; <https://www.plasticsindustry.org/history-plastics>, Online; acesso em 01/07/2023.
- [28] Thompson, R. C.; Olsen, Y.; Mitchell, R. P.; Davis, A.; Rowland, S. J.; John, A. W.; McGonigle, D.; Russell, A. E. Lost at sea: where is all the plastic? *Science* **2004**, *304*, 838–838.

-
- [29] ISO ISO/TR 21960:2020 Plastics - Environmental aspects - State of knowledge and methodologies. 2020.
- [30] Montagner, C. C.; Dias, M. A.; Paiva, E. M.; Vidal, C. Microplásticos: Ocorrência Ambiental e Desafios Analíticos. *Quim. Nova* **2021**, *44*, 1328–1352.
- [31] Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2021. 2022; https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/09/PERFIL_2021_EN_FINAL.pdf, Online; acesso em 29/06/2023.
- [32] Wagner, T. P. Reducing single-use plastic shopping bags in the USA. *Waste Manag.* **2017**, *70*, 3–12.
- [33] Clayton, C. A.; Walker, T. R.; Bezerra, J. C.; Adam, I. Policy responses to reduce single-use plastic marine pollution in the Caribbean. *Mar. Pollut. Bull.* **2021**, *162*, 111833.
- [34] Fernández-González, V.; Andrade, J. M.; Ferreira, B.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S. Monitorization of polyamide microplastics weathering using attenuated total reflectance and microreflectance infrared spectrometry. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *263*, 120162.
- [35] Hossain, M. S.; Rahman, M. S.; Uddin, M. N.; Sharifuzzaman, S.; Chowdhury, S. R.; Sarker, S.; Chowdhury, M. S. N. Microplastic contamination in Penaeid shrimp from the Northern Bay of Bengal. *Chemosphere* **2020**, *238*, 124688.
- [36] De Falco, F.; Di Pace, E.; Cocca, M.; Avella, M. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–11.
- [37] Browne, M. A.; Crump, P.; Niven, S. J.; Teuten, E.; Tonkin, A.; Galloway, T.; Thompson, R. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9175–9179.
- [38] Rebelein, A.; Int-Veen, I.; Kammann, U.; Scharsack, J. P. Microplastic fibers—underestimated threat to aquatic organisms? *Sci. Total Environ.* **2021**, *777*, 146045.
- [39] Carpenter, E. J.; Anderson, S. J.; Harvey, G. R.; Miklas, H. P.; Peck, B. B. Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science* **1972**, *178*, 749–750.
- [40] Ogata, Y.; Takada, H.; Mizukawa, K.; Hirai, H.; Iwasa, S.; Endo, S.; Mato, Y.; Saha, M.; Okuda, K.; Nakashima, A.; others International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.* **2009**, *58*, 1437–1446.
- [41] Prajapati, A.; Narayan Vaidya, A.; Kumar, A. R. Microplastic properties and their interaction with hydrophobic organic contaminants: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 1–23.
- [42] Chang, Z.; Zeng, L.; Sun, C.; Zhao, P.; Wang, J.; Zhang, L.; Zhu, Y.; Qi, X. Adsorptive recovery of precious metals from aqueous solution using nanomaterials—A critical review. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *445*, 214072.

-
- [43] International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology. 2019; <https://doi.org/10.1351/goldbook>, Online; acesso em 25/07/2023.
- [44] Fu, L.; Li, J.; Wang, G.; Luan, Y.; Dai, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *217*, 112207.
- [45] Hartmann, N. B.; Rist, S.; Bodin, J.; Jensen, L. H.; Schmidt, S. N.; Mayer, P.; Meibom, A.; Baun, A. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2017**, *13*, 488–493.
- [46] Liu, G.; Dave, P. H.; Kwong, R. W.; Wu, M.; Zhong, H. Influence of microplastics on the mobility, bioavailability, and toxicity of heavy metals: a review. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2021**, *107*, 710–721.
- [47] Yu, F.; Yang, C.; Zhu, Z.; Bai, X.; Ma, J. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* **2019**, *694*, 133643.
- [48] Liu, S.; Huang, J.; Zhang, W.; Shi, L.; Yi, K.; Yu, H.; Zhang, C.; Li, S.; Li, J. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. *J. Environ. Manag.* **2022**, *302 (Part A)*, 113995.
- [49] Mei, W.; Chen, G.; Bao, J.; Song, M.; Li, Y.; Luo, C. Interactions between microplastics and organic compounds in aquatic environments: a mini review. *Sci. Total Environ.* **2020**, *736*, 139472.
- [50] Wan, T.; Lu, S.; Cheng, W.; Ren, J.; Wang, M.; Hu, B.; Jia, Z.; Li, Y.; Sun, Y. A spectroscopic and theoretical investigation of interaction mechanisms of tetracycline and polystyrene nanospheres under different conditions. *Environ. Pollut.* **2019**, *249*, 398–405.
- [51] Lara, L. Z.; Bertoldi, C.; Alves, N. M.; Fernandes, A. N. Sorption of endocrine disrupting compounds onto polyamide microplastics under different environmental conditions: Behaviour and mechanism. *Sci. Total Environ.* **2021**, *796*, 148983.
- [52] Cortés-Arriagada, D. Elucidating the co-transport of bisphenol A with polyethylene terephthalate (PET) nanoplastics: A theoretical study of the adsorption mechanism. *Environ. Pollut.* **2021**, *270*, 116192.
- [53] Zhang, H.; Wang, J.; Zhou, B.; Zhou, Y.; Dai, Z.; Zhou, Q.; Christie, P.; Luo, Y. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environ. Pollut.* **2018**, *243*, 1550–1557.
- [54] Udenby, F. A.; Almuhtaram, H.; McKie, M. J.; Andrews, R. C. Adsorption of fluoranthene and phenanthrene by virgin and weathered polyethylene microplastics in freshwaters. *Chemosphere* **2022**, *307*, 135585.
- [55] Moldoveanu, S.; David, V. In *Modern Sample Preparation for Chromatography*; Moldoveanu, S., David, V., Eds.; 2015; pp 105–130.
- [56] Atugoda, T.; Wijesekara, H.; Werellagama, D.; Jinadasa, K.; Bolan, N. S.; Vithanage, M. Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *19*, 100971.

-
- [57] Sleight, V. A.; Bakir, A.; Thompson, R. C.; Henry, T. B. Assessment of microplastic-sorbed contaminant bioavailability through analysis of biomarker gene expression in larval zebrafish. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *116*, 291–297.
- [58] Wang, J.; Guo, X.; Xue, J. Biofilm-Developed Microplastics As Vectors of Pollutants in Aquatic Environments. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 12780–12790.
- [59] Wang, F.; Shih, K. M.; Li, X. Y. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere* **2015**, *119*, 841–847.
- [60] Li, X.; Mei, Q.; Chen, L.; Zhang, H.; Dong, B.; Dai, X.; He, C.; Zhou, J. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Res.* **2019**, *157*, 228–237.
- [61] Song, X.; Zhuang, W.; Cui, H.; Liu, M.; Gao, T.; Li, A.; Gao, Z. Interactions of microplastics with organic, inorganic and bio-pollutants and the ecotoxicological effects on terrestrial and aquatic organisms. *Sci. Total Environ.* **2022**, 156068.
- [62] Liu, S.; Junaid, M.; Liao, H.; Liu, X.; Wu, Y.; Wang, J. Eco-corona formation and associated ecotoxicological impacts of nanoplastics in the environment. *Sci. Total Environ.* **2022**, *836*, 155703.
- [63] Shen, X.-C.; Li, D.-C.; Sima, X.-F.; Cheng, H.-Y.; Jiang, H. The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column. *Environ. Res.* **2018**, *166*, 377–383.
- [64] Rummel, C. D.; Jahnke, A.; Gorokhova, E.; Kühnel, D.; Schmitt-Jansen, M. Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2017**, *4*, 258–267.
- [65] Wang, Y.; Wang, X.; Li, Y.; Li, J.; Wang, F.; Xia, S.; Zhao, J. Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics. *Chem. Eng. J.* **2020**, *392*, 123808.
- [66] He, S.; Jia, M.; Xiang, Y.; Song, B.; Xiong, W.; Cao, J.; Peng, H.; Yang, Y.; Wang, W.; Yang, Z.; others Biofilm on microplastics in aqueous environment: Physicochemical properties and environmental implications. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *424*, 127286.
- [67] Stefano, P. H. P.; Roisenberg, A.; Santos, M. R.; Dias, M. A.; Montagner, C. C. Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: A combined multidisciplinary approach and self-organizing maps. *Chemosphere* **2022**, *299*, 134395.
- [68] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias autorizadas (arquivos). 2023; <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/>, Online; acesso em 29/06/2023.
- [69] Medeiros, J.; Acayaba, R.; Montagner, C. A química na avaliação do impacto à saúde humana diante da exposição aos pesticidas. *Quim. Nova* **2021**, *44(5)*, 584–598.

-
- [70] Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais. Boletins Anuais de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos No Brasil. 2021; <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos>, Online; acesso em 26/05/2023.
- [71] Sadeghnia, H.; Shahba, S.; Ebrahimzadeh-Bideskan, A.; Mohammadi, S.; Malvandi, A. M.; Mohammadipour, A. Atrazine neural and reproductive toxicity. *Toxin Rev.* **2021**, 1–14.
- [72] National Library of Medicine. PubChem Database. 2022; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, Online; acesso em 25/07/2023.
- [73] Seidensticker, S.; Grathwohl, P.; Lamprecht, J.; Zarfl, C. A combined experimental and modeling study to evaluate pH-dependent sorption of polar and non-polar compounds to polyethylene and polystyrene microplastics. *Environ. Sci. Eur.* **2018**, *30*, 1–12.
- [74] Sun, S.; Sui, H.; Xu, L.; Zhang, J.; Wang, D.; Zhou, Z. Effect of freeze-thaw cycle aging and high-temperature oxidation aging on the sorption of atrazine by microplastics. *Environ. Pollut.* **2022**, 119434.
- [75] Wang, F.; Gao, J.; Zhai, W.; Liu, D.; Zhou, Z.; Wang, P. The influence of polyethylene microplastics on pesticide residue and degradation in the aquatic environment. *J. Hazard. Mat.* **2020**, *394*, 122517.
- [76] Ateia, M.; Zheng, T.; Calace, S.; Tharayil, N.; Pilla, S.; Karanfil, T. Sorption behavior of real microplastics (MPs): Insights for organic micropollutants adsorption on a large set of well-characterized MPs. *Sci. Total Environ.* **2020**, *720*, 137634.
- [77] Wang, Y.; Liu, C.; Wang, F.; Sun, Q. Behavior and mechanism of atrazine adsorption on pristine and aged microplastics in the aquatic environment: Kinetic and thermodynamic studies. *Chemosphere* **2022**, *292*, 133425.
- [78] Fatema, M.; Farenhorst, A. Sorption of pesticides by microplastics, charcoal, ash, and river sediments. *J. Soils Sediments* **2022**, *22*, 1876–1884.
- [79] Godoy, V.; Martín-Lara, M.; Calero, M.; Blázquez, G. The relevance of interaction of chemicals/pollutants and microplastic samples as route for transporting contaminants. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *138*, 312–323.
- [80] Zhao, L.; Rong, L.; Xu, J.; Lian, J.; Wang, L.; Sun, H. Sorption of five organic compounds by polar and nonpolar microplastics. *Chemosphere* **2020**, *257*, 127206.
- [81] Li, S.; Sun, Q.; Wu, Q.; Gui, W.; Zhu, G.; Schlenk, D. Endocrine disrupting effects of tebuconazole on different life stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Pollut.* **2019**, *249*, 1049–1059.
- [82] Cui, N.; Wang, P.; Xu, N. Sorption behavior of tebuconazole on microplastics: kinetics, isotherms and influencing factors. *Environ. Technol.* **2022**, 1–30.
- [83] Montagner, C.; Umbuzeiro, G.; Pasquini, C.; Jardim, W. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2014**, *16*, 1866–1869.
- [84] Spongberg, A. L.; Witter, J. D.; Acuña, J.; Vargas, J.; Murillo, M.; Umaña, G.; Gómez, E.; Perez, G. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Res.* **2011**, *45*, 6709–6717.

-
- [85] Cortés-Arriagada, D.; Miranda-Rojas, S.; Camarada, M.; Ortega, D.; Alarcón-Palacio, V. The interaction mechanism of polystyrene microplastics with pharmaceuticals and personal care products. *Sci. Total Environ.* **2023**, *861*, 160632.
- [86] Siri, C.; Liu, Y.; Masset, T.; Dufefoi, W.; Oldham, D.; Minghetti, M.; Grandjean, D.; Breider, F. Adsorption of progesterone onto microplastics and its desorption in simulated gastric and intestinal fluids. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2021**, *23*, 1566–1577.
- [87] Dias, M. A.; Batista, P. R.; Ducati, L. C.; Montagner, C. C. Insights into sorption and molecular transport of atrazine, testosterone, and progesterone onto polyamide microplastics in different aquatic matrices. *Chemosphere* **2023**, *318*, 137949.
- [88] Reichel, J.; Graßmann, J.; Knoop, O.; Drewes, J. E.; Letzel, T. Organic contaminants and interactions with micro- and nano-plastics in the aqueous environment: review of analytical methods. *Molecules* **2021**, *26*, 1164.
- [89] Bakir, A.; Rowland, S. J.; Thompson, R. C. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64*, 2782–2789.
- [90] Jiménez-Skrzypek, G.; Ortega-Zamora, C.; González-Sálamo, J.; Hernández-Sánchez, C.; Hernández-Borges, J. The current role of chromatography in microplastic research: Plastics chemical characterization and sorption of contaminants. *J. Chromatogr. Open* **2021**, *1*, 100001.
- [91] Reichel, J.; Graßmann, J.; Letzel, T.; Drewes, J. E. Systematic development of a simultaneous determination of plastic particle identity and adsorbed organic compounds by thermodesorption–pyrolysis GC/MS (TD-Pyr-GC/MS). *Molecules* **2020**, *25*, 4985.
- [92] Hüffer, T.; Hofmann, T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environ. Pollut.* **2016**, *214*, 194–201.
- [93] Rai, P. K.; Sonne, C.; Brown, R. J.; Younis, S. A.; Kim, K.-H. Adsorption of environmental contaminants on micro- and nano-scale plastic polymers and the influence of weathering processes on their adsorptive attributes. *J. Hazard. Mater* **2021**, 127903.
- [94] Sahoo, T. R.; Prelot, B. *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*; Elsevier, 2020; pp 161–222.
- [95] Agboola, O. D.; Benson, N. U. Physisorption and chemisorption mechanisms influencing micro (nano) plastics-organic chemical contaminants interactions: a review. *Front. Environ. Sci.* **2021**, 167.
- [96] Ray, S. S.; Gusain, R.; Kumar, N. *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*; Elsevier, 2020; pp 101–118.
- [97] Cortés-Arriagada, D.; Ortega, D.; Miranda-Rojas, S. Mechanistic insights into the adsorption of endocrine disruptors on polystyrene microplastics in water. *Environ. Pollut.* **2023**, *319*, 121017.
- [98] Cortés-Arriagada, D.; Ortega, D. Interaction mechanism of triclosan on pristine microplastics. *Sci. Total Environ.* **2023**, *891*, 164470.

-
- [99] Santos, V. S.; Anjos, J. S.; de Medeiros, J. F.; Montagner, C. C. Impact of agricultural runoff and domestic sewage discharge on the spatial-temporal occurrence of emerging contaminants in an urban stream in São Paulo, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* **2022**, *194*, 637.
- [100] Montagner, C. C.; Jardim, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22* (8), 1452–1462.
- [101] OriginLab Corporation. Origin, Version 8.1. 2009.
- [102] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of analytical chemistry*; Cengage learning, 2013.
- [103] Marenich, A.; Cramer, C.; Truhlar, D. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [104] Becke, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [105] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [106] Dunning, T. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [107] Kendall, R.; Dunning, T.; Harrison, R. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [108] Woon, D.; Dunning, T. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [109] Frisch, M. et al. Gaussian 16. 2016.
- [110] Martínez, J.; Martínez, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 819–825.
- [111] Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E.; Martínez, J. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2157–2164.
- [112] Abraham, M.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: high performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *Software* **2015**, 19–25.
- [113] van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A.; Berendsen, H. GROMACS: fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701–1718.
- [114] Dodda, L.; de Vaca, I.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. *Nuclei Acids Res.* **2017**, *45*, W331–W336.

-
- [115] Jorgensen, W.; Maxwell, D.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- [116] Jorgensen, W.; Tirado-Rives, J. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 6665–6670.
- [117] Essmann, U.; L, P.; Berkowitz, M.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. A smooth particle mesh Ewald method. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577–8593.
- [118] Hockney, R.; Goel, S.; Eastwood, J. Quiet high-resolution computer models of a plasma. *J. Comput. Phys.* **1974**, *14*, 148–158.
- [119] Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [120] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [121] Zhao, Y.; Truhlar, D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [122] Bursch, M.; Mewes, J.; Hansen, A.; Grimme, S. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. *Angew. Chem. Int.* **2022**, *134*, e202205735.
- [123] Goerigk, L.; Kruse, H.; Grimme, S. Benchmarking Density Functional Methods against the S66 and S66x8 Datasets for Non-Covalent Interactions. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3421–3433.
- [124] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [125] Boys, S. F.; Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [126] Cowger, W.; Steinmetz, Z.; Gray, A.; Munno, K.; Lynch, J.; Hapich, H.; Primpke, S.; De Frond, H.; Rochman, C.; Herodotou, O. Microplastic Spectral Classification Needs an Open Source Community: Open Specy to the Rescue! *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 7543–7548.
- [127] Primpke, S.; Wirth, M.; Lorenz, C.; Gerdts, G. Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, *410*, 5131–5141.
- [128] Jung, M. R.; Horgen, F. D.; Orski, S. V.; Rodriguez C., V.; Beers, K. L.; Balazs, G. H.; Jones, T. T.; Work, T. M.; Brignac, K. C.; Royer, S. J.; Hyrenbach, K. D.; Jensen, B. A.; Lynch, J. M. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *127*, 704–716.

-
- [129] Liu, X.; Shi, H.; Xie, B.; Dionysiou, D.; Zhao, Y. Microplastics as Both a Sink and a Source of Bisphenol A in the Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 10188–10196.
- [130] Amador, C.; Juan, M. Chapter 19 - Strategies for structured particulate systems design. *Comput. Aided Chem. Eng.* **2016**, *39*, 509–579.
- [131] Liu, X.; Xu, J.; Zhao, Y.; Shi, H.; Huang, C. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics. *Chemosphere* **2019**, *226*, 726–735.
- [132] Hummel, D.; Fath, A.; T., H.; Hüffer, T. Additives and polymer composition influence the interaction of microplastics with xenobiotics. *Environ. Chem.* **2021**, *18*, 101–110.
- [133] Mejías, C.; Martín, J.; Santos, J.; Aparicio, I.; Alonso, E. Adsorption of perfluoroalkyl substances on polyamide microplastics: Effect of sorbent and influence of environmental factors. *Environ. Res.* **2023**, *216*, 114834.
- [134] Guo, X.; Liu, Y.; Wang, J. Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: A combined experimental and molecular dynamics simulation study. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *145*, 547–554.
- [135] Guo, X.; Liu, Y.; Wang, J. Equilibrium, kinetics and molecular dynamic modeling of Sr²⁺ sorption onto microplastics. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *400*, 123324.
- [136] Seidensticker, S.; Zarfl, C.; Cirpka, O.; Grathwohl, P. Microplastic–contaminant interactions: influence of nonlinearity and coupled mass transfer. *Environ. Toxicol. Chem.* **2019**, *38*, 1635–1644.
- [137] Liu, Z.; Qin, Q.; Hu, Z.; Yan, L.; Jeong, U.; Xu, Y. Adsorption of chlorophenols on polyethylene terephthalate microplastics from aqueous environments: Kinetics, mechanisms and influencing factors. *Environ. Pollut.* **2020**, *265*, 114926.
- [138] Du, H.; Zhang, Y.; Jiang, H.; Wang, H. Adsorption of rhodamine B on polyvinyl chloride, polystyrene, and polyethylene terephthalate microplastics in aqueous environments. *Environ. Technol. Innov.* **2022**, *27*, 102495.
- [139] Wang, H.; Qiu, C.; Song, Y.; Bian, S.; Wang, Q.; Chen, Y.; Fang, C. Adsorption of tetracycline and Cd(II) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics with ultraviolet and hydrogen peroxide aging treatment. *Sci. Total Environ.* **2022**, *845*, 157109.
- [140] Lionetto, F.; Corcione, C.; Messa, F.; Perrone, S.; Salomone, A.; Maffezzoli, A. The Sorption of Amoxicillin on Engineered Polyethylene Terephthalate Microplastics. *J. Polym. Environ.* **2023**, *31*, 1383–1397.
- [141] Concha-Graña, E.; Moscoso-Pérez, C. M.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S. Adsorption of pesticides and personal care products on pristine and weathered microplastics in the marine environment. Comparison between bio-based and conventional plastics. *Sci. Total Environ.* **2022**, *848*, 157703.
- [142] Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre validação de métodos analíticos DOC-CGCRE-008. 2020; http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_08.pdf, Online; acesso em 26/05/2023.

-
- [143] Ma, J.; Zhao, J.; Zhu, Z.; Li, L.; Yu, F. Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride. *Environ. Pollut.* **2019**, *254*, 113104.
- [144] Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mat.* **2020**, *393*, 122383.
- [145] Liu, G.; Zhu, Z.; Yang, Y.; Sun, Y.; Yu, F.; Ma, J. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environ. Pollut.* **2019**, *246*, 26–33.
- [146] Guedes-Alonso, R.; Sosa-Ferrera, Z.; Santana-Rodríguez, J. J. Analysis of microplastics-sorbed endocrine-disrupting compounds in pellets and microplastic fragments from beaches. *Microchem. J.* **2021**, *171*, 106834.
- [147] Xu, B.; Liu, F.; Brookes, P. C.; Xu, J. The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *131*, 191–196.
- [148] Zhang, H.; Liu, F.-f.; Wang, S.-c.; Huang, T.-y.; Li, M.-r.; Zhu, Z.-l.; Liu, G.-z. Sorption of fluoroquinolones to nanoplastics as affected by surface functionalization and solution chemistry. *Environ. Pollut.* **2020**, *262*, 114347.
- [149] Barbosa, F.; Adeyemi, J. A.; Bocato, M. Z.; Comas, A.; Campiglia, A. A critical viewpoint on current issues, limitations, and future research needs on micro-and nanoplastic studies: From the detection to the toxicological assessment. *Environ. Res.* **2020**, *182*, 109089.

8. ANEXOS

DOMO

caring
is our formula

DOMAMID® H24

General properties: Domamid®H24 is a natural high quality polyamide 6 granulate featuring the quality characteristics specified in item 2. Domamid®H24 is well suited for compounds. Certificates for all conformities, for example the food legislation of Domamid®H24 with respect to the FDA requirements, 21 CFR 177-1500, EU Regulation 10/2011 and for other countries, will be provided on request. The granulate colour is opaque natural white. The product contains no colour pigments or other additives. The granulate chips are spherical in shape. Domamid®H24 is hygroscopic and will absorb moisture when exposed to high moisture content areas. The processing characteristics of the product will change if the moisture content increases.

Parameter	Units	Specification value	Test method
Quality identifying marks			
Relative solution viscosity		2.45 +/- 0.05	domo 88-16 According to ISO 307 1% (w/v) PA-6 in 96% (w/w) H ₂ SO ₄ , 20 °C
Moisture	ma %	0.06 max.	domo 88-08 ISO 760, coulometric Karl Fischer Titration
Extract	ma %	0.6 max.	domo 88-11 Sum parameter, water extract
Amino end groups	meq/kg	40 +/- 5	domo 88-09 acid base titration

Parameter	Units	Value
Physical properties		
Density	g/cm ³	1.14
Melting point	°C	220 to 225
Bulk density	g/cm ³	0.65 to 0.70
Weight of 100 chips	g	1.00 to 1.50

Form of delivery

The product is delivered in silo cars, octabins or big bags under the exclusion of moisture.

Product handling

The EU material safety data sheet is binding upon handling the product. **Storage:** Keep the product cool and dry. Keep all bag or octabin packaging closed until use and close them moisture-tightly immediately after use. Avoid direct sunlight. If the specified conditions are met, we guarantee a maximum storage life of 6 months from the date of the invoice.

Inspection certificate

An inspection certificate in accordance with EN 10204 type 3.1 will be enclosed in the delivery, containing the following parameters:
• Relative solution viscosity • Moisture • Extract • Amino end groups

Continued on the back >