

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Química Industrial

Pedro Miguel Cabrera Ruschel

Microplásticos de poliamida e 17β -estradiol em sistemas aquosos:
estudo de competição nas interações na presença de matéria orgânica

Porto Alegre
2023

Pedro Miguel Cabrera Ruschel

Microplásticos de poliamida e 17β -estradiol em sistemas aquosos: estudo de competição nas interações na presença de matéria orgânica

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Química
Industrial do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientadora: Prof^a Andreia Neves Fernandes

Porto Alegre

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Ruschel, Pedro Miguel Cabrera
Microplásticos de poliamida e 17 β -estradiol em
sistemas aquosos: estudo de competição nas interações
na presença de matéria orgânica / Pedro Miguel Cabrera
Ruschel. -- 2023.
48 f.
Orientadora: Andreia Neves Fernandes.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. Microplásticos. 2. Compostos desreguladores
endócrinos. 3. Ácido fúlvico. 4. Interação. 5.
Fotodegradação. I. Fernandes, Andreia Neves, orient.
II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO
Pedro Miguel Cabrera Ruschel

Microplásticos de poliamida e 17 β -estradiol em sistemas aquosos: estudo de competição nas interações na presença de matéria orgânica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientadora: Prof^a Andreia Neves Fernandes

Aprovado em: Porto Alegre, 5 de abril de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Andreia Neves Fernandes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Eliana Weber de Menezes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr^a. Crislaine Bertoldi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à professora Andreia que, além de orientadora nesse trabalho, me acompanhou durante toda a minha jornada acadêmica. Obrigado por todo o auxílio, disponibilidade, paciência e ensinamentos, tão importantes para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos amigos que fiz durante a iniciação científica no LAPACE, quero agradecer pelo companheirismo e pelas conversas que tornaram meu tempo lá inesquecível. Agradeço especialmente à Larissa, por compartilhar seus conhecimentos e por sua valiosa ajuda na realização desse trabalho.

Aos meus colegas e amigos do Grupo RPH com quem dividi todas as inseguranças e angústias no percurso dessa jornada, muito obrigado pelo apoio e por me acolherem, vocês têm minha eterna gratidão! “Foguete não tem ré”.

Agradeço aos meus amigos Henry e Lindolfo pela amizade de muitos anos, sempre me trouxeram muitas alegrias e risadas aos momentos de descontração e lazer que vivemos juntos.

Agradeço à minha mãe, que não mediu esforços para me proporcionar uma vida digna, sempre batalhando como uma guerreira e dando seu melhor frente a inúmeros obstáculos. Obrigado por todo o carinho e por sempre me mostrar o caminho do bem. Tu é meu maior exemplo!

Aos meus avós, meu tio, minhas tias e familiares, que sempre compreenderam meus momentos de ausência para a realização desse trabalho, obrigado por todas as palavras de ternura e atos de carinho, pelo incentivo e pelo apoio em todos os momentos.

À Ana Carolina, minha namorada e parceira de vida, obrigado por sempre acreditar em mim e me fazer crer que tudo iria dar certo no final. Tu fez toda essa jornada ficar muito mais leve, muito obrigado pelo amor e por todo o carinho que sempre teve comigo.

Por fim, à tia Ilsa, minha mãe de coração que não está mais fisicamente entre nós, obrigado por ter me dado todo o amor desse mundo, carrego comigo todos os ensinamentos e todas as memórias que passamos juntos.

“Não sabemos quanto tempo nos resta, não podemos desperdiçá-lo
lamentando coisas que não podemos mudar”

(Stephen King)

RESUMO

Microplásticos de poliamida são considerados contaminantes emergentes onipresentes e são capazes de interagir com diversos compostos orgânicos, como o hormônio 17β -estradiol (E2). Individualmente, esses contaminantes são capazes de causar diversos danos a organismos aquáticos, como danos hepáticos, cerebrais e hormonais. A interação entre eles em corpos aquáticos, microplásticos e hormônios, tem potencial de intensificar ainda mais esses efeitos adversos. Além disso, em ecossistemas contendo matéria orgânica dissolvida (DOM), a qual também possui capacidade de interação com hormônios, pode haver a competição nos processos de interação com os microplásticos. Nesse contexto, é crucial compreender mecanismos e possíveis influentes nesse processo, como a presença de ácido fúlvico (AF), um dos principais constituintes da DOM. Portanto, o objetivo desse estudo foi avaliar os processos de interação entre os microplásticos de poliamida e E2 na presença de AF. Para melhor compreender os processos de interação com o E2, foram utilizados microplásticos prístinos e fotodegradados. Os resultados encontrados sugeriram que o E2 possui elevada eficiência de interação com os microplásticos tanto na presença quanto na ausência de AF. Porém, quando o AF estava presente, a eficiência de interação atingiu valores de até 99,66% e 95,89% para os microplásticos prístinos e degradados, respectivamente, o que representa um aumento de cerca de 10% e 15% comparado com a interação na ausência de AF. Isso pode ser justificado pela atuação do AF como ponte entre o E2 e os microplásticos, facilitando sua interação através de possíveis complexações com hormônio e encobrimento da superfície do microplástico, alterando sua afinidade com outros compostos. Além disso, foi observada uma menor eficiência de interação nos microplásticos degradados, que pode ser devido ao enfraquecimento das ligações hidrofóbicas com o E2, causada pela fotodegradação. Isso é condizente com os resultados de ângulo de contato e FTIR-ATR, que mostraram uma diminuição de hidrofobicidade devido à introdução de grupos polares nas superfícies dos microplásticos. Essa redução das propriedades hidrofóbicas possivelmente proporcionou maior interação com o AF, que é mais hidrofílico e conseguiria atuar como ponte mais efetivamente, o que explicaria maior aumento nos experimentos com adição de AF. Além das interações hidrofóbicas, é possível que interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio possam ter desenvolvido papéis importantes no que tange a interação entre microplásticos, E2 e AF. Os resultados obtidos com a realização desse trabalho mostraram que os microplásticos de poliamida podem atuar como carreadores de E2 em ambientes aquáticos, principalmente na presença de AF, e que a eficiência de interação é impactada pelo nível de degradação das partículas.

Palavras-chave: Microplásticos, compostos desreguladores endócrinos, ácido fúlvico, interação, fotodegradação.

ABSTRACT

Polyamide microplastics are emergent contaminants ubiquitous in environmental ecosystems and can interact with several organic compounds, such as the hormone 17 β -estradiol (E2). Individually, these contaminants can cause various damages to aquatic organisms, such as liver, brain, and hormonal damage. However, the interaction between microplastics and hormones can intensify these adverse effects in the aquatic system. In addition, ecosystems containing dissolved organic matter (DOM) interact with hormones and compete in the processes with microplastics. In this context, it is crucial to understand mechanisms and possible influences in the interaction process, such as the presence of fulvic acid (FA), one of the main constituents of organic matter. Therefore, this study aimed to evaluate the interaction processes between polyamide microplastics and E2 in the presence of FA. To better understand the interaction processes with the E2, pristine and photodegraded microplastics. The results suggested that E2 has a high efficiency of interaction with polyamide microplastics both in the presence and absence of FA. However, when FA was present, the interaction efficiency reached up to 99,66% and 95,89% for pristine and degraded microplastics, respectively, representing a considerable increase of 10% and 15% compared to the interaction in the absence of fulvic acid. This can be justified by the action of FA as a bridge between E2 and microplastics, facilitating its sorption through possible complexation with the hormone and coating the surface of the microplastic, altering its affinity with other compounds. In addition, a lower interaction efficiency was observed in the degraded microplastics, possibly due to the weakening of hydrophobic bonds with E2 caused by photodegradation. This is consistent with the results of contact angle and FTIR-ATR, which showed a decrease in hydrophobicity due to the introduction of polar groups on the surfaces of microplastics. This reduction in hydrophobic properties possibly provided a more significant interaction with FA, which is more hydrophilic and could act as a bridge more effectively, explaining more substantial increases in experiments with added FA. In addition to hydrophobic interactions, electrostatic and hydrogen bonds may have played essential roles in the interactions between microplastics, E2, and FA. The results obtained from this work showed that polyamide microplastics could act as carriers of E2 in aquatic environments, mainly in the presence of fulvic acid, and that the level of particle degradation impacts the interaction efficiency.

Keywords: Microplastics, endocrine disrupting compounds, fulvic acid, interaction, photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos de degradação de plásticos no meio ambiente.....	17
Figura 2: Representação gráfica da biomagnificação em organismos, com maior acúmulo de microplásticos no topo da cadeia alimentar.....	21
Figura 3: Fatores que podem influenciar nos processos de interação entre microplásticos e contaminantes.....	23
Figura 4: Possíveis interações existentes entre microplásticos e contaminantes em corpos aquáticos.....	26
Figura 5: Câmara de degradação acelerada empregada no trabalho.....	28
Figura 6: Agitador orbital utilizado nos experimentos de interação.....	30
Figura 7: Microplásticos de poliamida prístinos e degradados: sem magnificação (A) e (B); magnificação de 2,5× (C) e (D); magnificação de 5× (E) e (F).....	32
Figura 8: Espectros de FTIR-ATR dos microplásticos prístinos e degradados.....	34
Figura 9: Eficiência de interação entre microplásticos de poliamida prístinos (PAP), degradados (PAD) AF com o hormônio E2. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de E2 = 2 mg L ⁻¹ ; concentração de AF = 15 mg L ⁻¹ ; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm; tempo = 24h.....	35
Figura 10: Interação entre AF e microplásticos de PAP e PAD. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de AF = 15 mg L ⁻¹ ; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm; tempo = 24 h.....	37
Figura 11: Interação entre E2, AF e microplásticos de PAP e PAD. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de E2 = 2 mg L ⁻¹ ; concentração de AF = 15 mg L ⁻¹ ; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm, tempo = 24 h.....	38
Figura 12: Eficiência de interação nos experimentos de competição entre microplásticos e AF. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de E2 = 2 mg L ⁻¹ ; concentração de AF = 15 mg L ⁻¹ ; temperatura = 25 °C, velocidade de agitação = 125 rpm, tempo = 48 h.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN – Acetonitrila

AF – Ácido Fúlvico

ANOVA – Análise de variância unilateral

DOM – Matéria orgânica dissolvida

E2 – 17 β -estradiol

E3 – Estriol

EDC – Compostos desreguladores endócrinos

EE2 – 17 α -etinilestradiol

FTIR-ATR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* em modo de reflectância total atenuada

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

PAP – Microplásticos de poliamida prístinos

PAD – Microplásticos de poliamida degradados

T_g – Temperatura de transição vítrea

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 PROPOSTA TECNOLÓGICA	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1 PLÁSTICOS NO MEIO AMBIENTE	16
4.1.1 Degradação dos plásticos	16
4.1.2 Degradação de poliamida	18
4.1.3 Classificação e fontes de microplásticos	19
4.1.4 Ocorrência na natureza e impactos ambientais	19
4.2 PROCESSOS DE INTERAÇÃO ENTRE MICROPLÁSTICOS E CONTAMINANTES	22
4.2.1 Características físico-químicas dos microplásticos	22
4.2.2 Características físico-químicas dos contaminantes ambientais	23
4.2.3 Compostos desreguladores endócrinos (EDC).....	24
4.2.4 Características do meio que influenciam nos processos ambientais	25
5 PARTE EXPERIMENTAL	27
5.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	27
5.2 DEGRADAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA.....	27
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS.....	28
5.4 EXPERIMENTOS DE INTERAÇÃO	29
5.5 TRATAMENTO DE DADOS	31
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA POLIAMIDA PRISTINA E DEGRADADA	32
6.2 ESTUDOS DE INTERAÇÃO	34
7 CUSTO EXPERIMENTAL	41
8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Plásticos tornaram-se materiais indispensáveis para uso em uma ampla gama de produtos, graças às suas propriedades físico-químicas que permitem que eles sejam duráveis, versáteis e de excelente custo benefício¹⁻⁴. Milhões de toneladas de materiais plásticos são produzidas anualmente para atender às demandas do mercado global^{1,2,4}. No entanto, essa produção em massa tem consequências graves para o meio ambiente, especialmente quando se trata do descarte inadequado de resíduos plásticos^{1,5}. Sob a ação de intemperismo, esses resíduos sofrem fragmentação, transformando-se em partículas menores que 5 mm⁵. Microplásticos são uma classe destas partículas pequenas e, quando no meio ambiente, passam por diversos processos, como a degradação, a bioacumulação e a biomagnificação, tendo grande potencial ecotoxicológico⁵⁻⁸. A ingestão dessas partículas pelos animais pode causar danos severos em seus organismos, como no trato intestinal, no sistema hepático e reprodutório⁶. A presença de microplásticos em humanos também já foi observada, sendo encontrado em fezes, sangue, placenta e leite materno. Além disso, os microplásticos têm sido considerados como vetores de contaminantes devido às suas propriedades, como sua hidrofobicidade, seu tamanho e sua área superficial específica^{3,5,9}. Esses aspectos fazem com que o potencial tóxico dos microplásticos seja maior, uma vez que a toxicidade dos contaminantes é somada com os compostos presentes em sua composição.

Uma classe de contaminantes comumente encontrada nos ecossistemas aquáticos são os compostos desreguladores endócrinos (EDC)^{10,11}. A presença simultânea de microplásticos e EDC pode implicar em processos de sorção e/ou complexação entre eles por meio de ligações de hidrogênio, ligações do tipo π - π , interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, entre outras^{10,12-14}. Esses podem ser afetados por diversos fatores, incluindo as características dos microplásticos e contaminantes ambientais, bem como as condições do meio, como pH, salinidade e matéria orgânica. Um aspecto importante de ser mencionado é que a presença de matéria orgânica dissolvida, especialmente na forma de ácido fúlvico (AF), pode afetar no transporte, destino e toxicidade de diversos contaminantes presentes nos corpos aquáticos^{15,16}. A presença de grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e grupos fenólicos na estrutura dos AF faz com que ele seja capaz de interagir tanto com microplásticos quanto com os demais contaminantes presentes, havendo em alguns

casos uma competição nos processos de interação entre as moléculas¹⁵. Apesar da onipresença dos microplásticos e outros contaminantes em meios aquáticos, os estudos desenvolvidos até o presente momento não avaliaram a competição entre os processos de interação que podem ocorrer simultaneamente. Neste sentido, o presente trabalho visa estudar a competição dos processos de interação entre o hormônio E2 e microplásticos de poliamida em meio aquoso na presença de AF.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse estudo consiste em avaliar a competição nos processos de interação entre o hormônio E2 e microplásticos de poliamida em meio aquoso na presença de AF.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os microplásticos de poliamida prístinos e degradados pelas técnicas de ângulo de contato e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* no modo refletância total atenuada;
- Investigar a interação entre hormônio, microplásticos e ácido fúlvico através da realização de experimentos com dois ou três componentes;
- Avaliar as diferentes interações presentes, bem como as características dos compostos estudados.

3 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica é a avaliação da interação entre microplásticos de poliamida e hormônio 17β -estradiol na presença de ácido fúlvico através de análise em espectrofluorímetro, para melhor compreender os mecanismos presentes em corpos aquáticos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Plásticos no meio ambiente

A produção global de plásticos cresceu exponencialmente nas últimas décadas¹⁷. Seu uso extensivo é justificado pelas inúmeras vantagens desse material, como seu baixo custo de produção; leveza e durabilidade e resistência mecânica¹⁸. Durante a pandemia causada pelo coronavírus (SARS-CoV-2) ocorreu um aumento da produção de materiais plásticos, uma vez que os padrões de consumo mudaram completamente, impondo-se o uso de máscaras faciais para evitar contaminação¹⁹. Além disso, materiais descartáveis foram amplamente utilizados em muitos setores, como o de alimentos e de bebidas, devido ao aumento das entregas, comércio eletrônico e pela diminuição da reutilização de embalagens, a fim de minimizar a exposição ao vírus²⁰. Por exemplo, durante esse período ocorreu um aumento de resíduos plásticos gerados na Espanha, Catalunia e China em 350, 340 e 370%, respectivamente¹⁹.

A elevada produção e consumo de plásticos conseqüentemente resulta em uma elevada quantidade de resíduos no Brasil, que recicla cerca de 1% das 11 milhões de toneladas de plásticos produzidas anualmente, causando diversos problemas ao meio ambiente^{5,18}. Na natureza, esses materiais passam por mudanças morfológicas e químicas devido a ação do intemperismo, causado a partir da colisão com ondas do mar, ventos, radiação UV e biodegradação causada por microorganismos¹⁰.

4.1.1 Degradação dos plásticos

O processo de degradação, ou processo de envelhecimento, irá causar a fragmentação desses materiais¹⁴. A degradação pode ser física, química ou biológica, e pode levar à descoloração, oxidação e cisões das cadeias nos plásticos²¹. A degradação física está relacionada com a ação de forças externas, como a partir da colisão com ondas no mar (**Figura 1a**). Essa abrasão física pode ser causada contribui para sua fragmentação, porém, o nível resultante de degradação ocasionada pela abração física dependerá da temperatura de transição vítrea (*i.e.* T_g °C) que, quanto

maior seu valor, maior o calor gerado pela fricção, que por sua vez aumenta a velocidade de formação de rachaduras¹⁴.

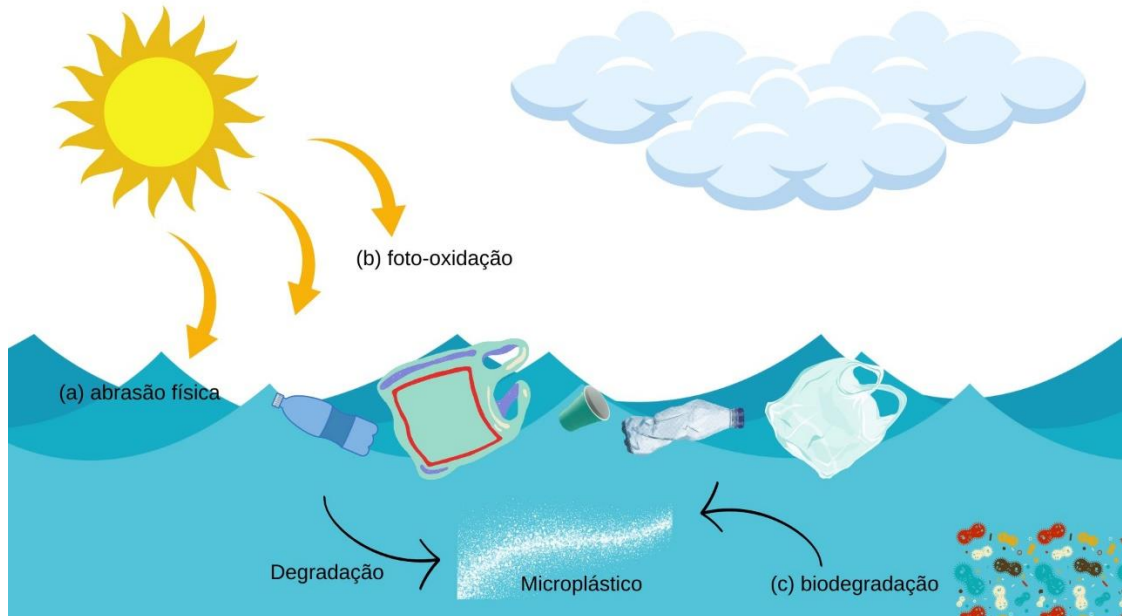


Figura 1: Processos de degradação de plásticos no meio ambiente (Adaptado de Lara *et al.*, 2021).

A foto-oxidação (**Figura 1b**) é considerada uma das mais importantes degradações químicas, ocasionada pela incidência de radiação UV¹⁴. A foto-oxidação inclui reações fotolíticas, foto-oxidativas e termo-oxidativas, que causam alteração química que leva a uma fragilidade mecânica dos plásticos¹⁴. Esse mecanismo geralmente começa na fase amorfa, ocorrendo também na fase cristalina, o que consequentemente causaria uma mudança na cristalinidade do material²². Além disso, quanto mais grupos cromóforos o material possuir, maior será a absorção dessa radiação, iniciando reações em cadeia via formação de radical livre, quando na presença de oxigênio, levando a cisões da cadeia e a formação de grupos funcionais contendo oxigênio¹⁴. Subsequentemente, o número de poros em sua superfície aumenta, o que posteriormente influenciará em sua capacidade de interação com diversos contaminantes¹⁴. A ocorrência desse processo de degradação pode causar descoloração desses materiais, tornando-os, por exemplo, amarelados quando a matriz polimérica for de coloração branca²¹. No meio ambiente, reações termo-oxidativas são improváveis de acontecerem devido ao requerimento de altas

temperaturas, porém, podem acontecer gradualmente de forma sinérgica com a fotodegradação, uma vez que a taxa dessa aumenta com o aumento da temperatura²³.

A biodegradação (**Figura 1c**) é causada pela ação de microorganismos, causando na formação de partículas menores¹⁴. Também, a biodegradação pode ocasionar na formação de biofilmes na superfície dos plásticos imersos em ambientes aquáticos, mudando suas características¹⁴. Esses biofilmes podem causar mudanças nas características desses materiais, tornando-os hidrofílicos através do aumento de ligações C-O e C=O em sua superfície¹⁴.

4.1.2 Degradação de poliamida

Poliamida 6, ou comumente conhecida como *nylon 6*, é um polímero sintético muito utilizado na melhoria mecânica de diversos materiais²⁴. Devido à presença de grupo funcional amida e carbonila em sua estrutura, a poliamida 6 possui uma afinidade maior com contaminantes em relação a outros polímeros (e.g. polietileno (PE), politereftalato de etileno (PET), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e polipropileno (PP))²³. Além disso, esses grupos funcionais polares possibilitam a formação de ligações de hidrogênio entre cadeias, proporcionando maior resistência ao material²⁴.

No meio ambiente, a poliamida está sujeita a dois processos de degradação (hidrólise e foto-oxidação), que podem ocasionar diversas mudanças em sua estrutura, como em sua massa molar²⁵. A primeira ocorre pela ação da água em ligações covalentes possíveis de hidrólise, como a ligação amida, e é responsável pela quebra de cadeias²⁵. A segunda ocorre pela ação da radiação UV em ligações carbonila ou em impurezas do material e é mais complexa que a hidrólise, visto que pode originar diversas espécies radicalares ou não radicalares²⁵. As mudanças na estrutura do microplástico de poliamida por esses processos podem mudar a forma de interação com outros compostos^{5,10}. Li *et al.*⁵ realizaram estudos de interação de partículas de poliamida pristinas e degradadas com os antibióticos ciprofloxacino e trimetoprim e observaram um grande aumento na sorção quando esses eram colocados em contato com os microplásticos degradados, principalmente devido ao aumento dos sítios funcionais em suas superfícies, uma vez que a degradação ocasionou um aumento de hidrofobicidade, de grupos funcionais oxidados e de área superficial específica. Lara *et al.*¹⁰ estudaram a interação de três hormônios (17 α -

etinilestradiol (EE2), 17 β -estradiol (E2) e estriol (E3)) com microplásticos de poliamida em diferentes condições ambientais simuladas e observaram que diversos tipos de interações afetavam a eficiência de sorção, como ligações de hidrogênio, eletrostáticas e hidrofóbicas.

4.1.3 Classificação e fontes de microplásticos

Microplásticos são pequenas partículas de plásticos com tamanho entre 0,01 e 5 mm. Sua classificação está relacionada com a sua origem, sendo classificados em duas categorias de acordo com sua fonte de entrada no meio ambiente: primários e secundários¹. Microplásticos de fonte primária são aqueles produzidos intencionalmente em tamanhos diminutos, majoritariamente sob a forma de resinas plásticas (*i.e.* pellets), utilizadas na produção de termoplásticos, e partículas geralmente esféricas, comumente chamadas de *microbeads*, muito utilizadas na indústria de cosméticos. Diferentemente dos pellets, que contaminam o meio ambiente principalmente através de derramamentos durante sua produção ou transporte, *microbeads* são descartados diretamente após sua utilização e sua entrada na natureza acontece principalmente a partir do esgoto doméstico, visto que estações de tratamento de esgoto muitas vezes são incapazes de removê-los devido ao seu tamanho⁶.

Por outro lado, microplásticos secundários advêm da degradação de plásticos maiores, causada por diversas formas de intemperismo, como processos de foto-oxidação e abrasão, ação microbiana, altas temperaturas, pH e salinidade. Existem diversas fontes dessa categoria de microplásticos, como a fragmentação de plásticos (*e.g.* sacolas), descartados de forma direta ou indireta na natureza. Também, a lavagem de roupas em máquinas de lavar, visto que esse processo é considerado abrasivo, causa a liberação de microfibras existentes nesses materiais^{1,26,27}.

4.1.4 Ocorrência na natureza e impactos ambientais

Microplásticos estão presentes em todos os compartimentos do meio ambiente, incluindo na água potável⁷. A contaminação por microplásticos é causada principalmente pelo descarte incorreto de plásticos que acabam se fragmentando em partículas cada vez menores. Considerando que a demanda por plásticos aumentou

consideravelmente durante as últimas décadas, com a produção anual crescendo de 1,7 milhões de toneladas em 1945 a 367 milhões de toneladas em 2020, é possível que a poluição por microplásticos se agrave nos próximos anos⁷.

Quando chove, a água da chuva pode carregar os microplásticos por meio do escoamento urbano para os rios, tornando-os os principais transportadores dessas partículas, uma vez que carregam grandes quantidades de detritos antropogênicos para os oceanos através da correnteza²⁸. Também, essas partículas podem se acumular em locais de menor velocidade de correnteza, como em margens, leitos, barragens e açudes, que podem ser prejudiciais aos organismos aquáticos e ao meio ambiente. Assim como nos rios, os microplásticos em lagos podem afetar a fauna e flora aquática através de sua ingestão por corpos aquáticos e do comprometimento da manutenção da biodiversidade e da água para consumo humano, principalmente em áreas de águas mais calmas ou regiões litorâneas, onde existe uma maior concentração dessas partículas, conseqüentemente gerando um impacto mais significativo sobre a vida marinha e ecossistema do lago²⁹. Algumas fontes potenciais de contaminação nessas regiões incluem estações de tratamento de águas residuais, atividades pesqueiras, lixos de praia, indústrias plásticas e maricultura, sendo a última responsável pela maior quantidade de detritos gerado em águas superficiais^{1,2,28}.

A poluição gerada pelos microplásticos tem levantado grandes preocupações devido ao seu potencial impacto à biota. O seu consumo pelos animais, geralmente aqueles localizados em níveis tróficos mais baixos, que os confundem com suas presas naturais, pode conseqüentemente favorecer fenômenos como a bioacumulação causando danos em seus tratos intestinais, alteração de reações enzimáticas, mudança de comportamentos, entre outros⁶.

Outro fenômeno decorrente da ingestão dessas partículas é a biomagnificação (**Figura 2**), onde organismos em níveis tróficos maiores podem receber uma parcela ainda maior desse contaminante ao se alimentar de animais contaminados por microplásticos através da cadeia alimentar. A presença de microplásticos no corpo humano foi investigada, sendo encontrados em fezes, sangue, placenta e leite materno^{7,30}. A exposição de humanos a esses compostos através da transferência trófica (*i.e.* ingestão de frutos do mar) e de água contaminada pode causar muitos efeitos ecotoxicológicos, como citotoxicidade, neurotoxicidade, estresse oxidativo, comprometimento reprodutivo, danos físicos e comportamentais e diversos outros

problemas⁶. Isso ocorre porque os microplásticos podem atravessar a membrana celular, a barreira hematoencefálica e placenta^{1,6}.



Figura 2: Representação gráfica da biomagnificação em organismos, com maior acúmulo de microplásticos nos predadores no topo da cadeia alimentar.

Microplásticos apresentam toxicidade comprovada principalmente por possuírem diversos aditivos que foram adicionados à matriz polimérica com o objetivo da melhora de suas propriedades estruturais³⁰. Por exemplo, o bisfenol A é um composto muito utilizado para produção de plásticos de policarbonato e resinas, mas teve seu uso banido em diversos países, uma vez que tende a ser lixiviado desses materiais, contaminando fontes de água potável e produtos alimentícios e causando problemas hepáticos, problemas cerebrais e resistência à insulina³⁰. Ftalatos também são muito utilizados para melhorar a durabilidade e maleabilidade dos plásticos, mas, em contato com organismos, tendem a causar problemas em seus sistemas reprodutivos³⁰. Além disso, microplásticos na natureza podem interagir com diversos compostos presentes através de processos de sorção e partição⁵. A existência dessas interações podem torná-los potenciais carreadores desses contaminantes, sendo capazes de elevar sua toxicidade no meio ambiente⁵.

4.2 Processos de interação entre microplásticos e contaminantes

4.2.1 Características físico-químicas dos microplásticos

Os microplásticos possuem diferentes características que influenciam nos processos de interação com um mesmo contaminante. À medida que essas partículas se tornam menores, devido à ação contínua de intemperismo, sua área superficial específica tende a aumentar gradativamente, aumentando seus sítios ativos disponíveis para a sorção (**Figura 3**)¹². Outra característica que pode influenciar nos processos de interação é a cristalinidade. A maioria dos polímeros são constituídos por uma combinação de regiões amorfas e cristalinas, sendo classificados em cristalinos, semicristalinos e amorfos. Plásticos que possuem cristalinidade parcial são mais resistentes, mas altos graus de cristalinidade os tornam quebradiços. A cristalinidade entre os diferentes tipos de polímeros é muito variável, em razão da diferença de ordenação das cadeias poliméricas (**Figura 3**)²¹. Em microplásticos, a região amorfa facilita a interação de contaminantes, pois regiões cristalinas necessitam de altas energias para desestabilizar as ligações poliméricas ordenadas. Regiões cristalinas dominam a sorção quando a concentração do contaminante é baixa, porém, quando a concentração é alta, os sítios de sorção superficiais rapidamente saturam, limitando outro tipo de sorção. Contudo, em regiões amorfas, o fenômeno de partição domina em todas as concentrações^{12,18}.

Fatores químicos correspondentes à estrutura dos microplásticos podem influenciar em processos de interação. A presença de grupos funcionais na superfície dos polímeros infere a sua hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade, modificando o grau de seletividade em sua interação com outros compostos. Grupos funcionais também tornam os polímeros mais polares, aumentando a possibilidade de reação com água na sua superfície (**Figura 3**)¹³.

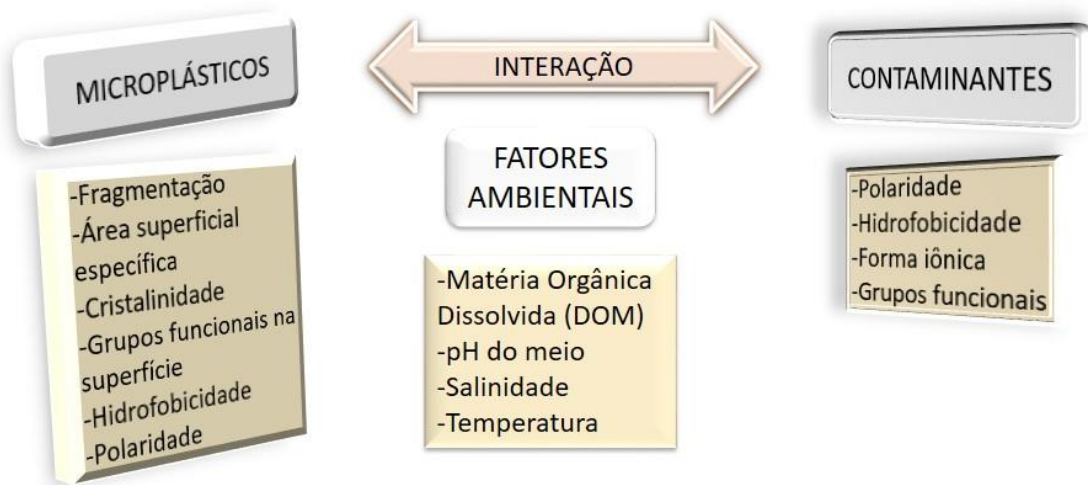


Figura 3: Fatores que podem influenciar nos processos de interação entre microplásticos e contaminantes (Adaptado de Mei et al., 2020).

4.2.2 Características físico-químicas dos contaminantes ambientais

As características dos contaminantes que mais influenciam sua interação com microplásticos é a sua hidrofobicidade e as suas propriedades iônicas (**Figura 3**). A hidrofobicidade do contaminante é importante, visto que contaminantes mais hidrofóbicos tendem a interagir mais com a superfície apolar (*i.e.* hidrofóbica) dos microplásticos¹⁸. Em contaminantes mais polares, nesse caso mais hidrofílicos, outros processos, como formação de ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas, podem estar envolvidos³¹. O coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} ou $\log K_{ow}$, descreve essa característica, onde quanto mais alto for esse coeficiente mais hidrofóbica a substância será em solução^{12,18}.

As propriedades iônicas dos contaminantes são importantes durante os processos ambientais em microplásticos pois, dependendo da forma que o contaminante está apresentado (catiônica, aniônica ou zwitteriônica) e da presença de carga na superfície do microplástico (que depende de sua carga) ocorrerá maiores ou menores repulsões eletrostáticas. Nesse caso, o pH do meio é determinante, visto que dita a forma dos participantes da reação^{12,32}.

4.2.3 Compostos desreguladores endócrinos (EDC)

Uma classe de contaminantes comumente encontrada na natureza, que pode causar danos aos animais e aos humanos mesmo em baixas concentrações (na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$), são os compostos desreguladores endócrinos (EDC, do inglês *endocrine disruptor compounds*)^{10,11}. Em animais aquáticos, estes contaminantes podem causar danos, como disrupção no sistema endócrino, danos cerebrais, doenças carcinogênicas, danos hepáticos, entre outros¹¹. As fontes de EDC são diversas, como resíduos hospitalares, domésticos, industriais e da agricultura, devido à sua alta demanda pela sociedade¹¹. Uma das principais razões que justificam a presença de EDC em diversos ecossistemas é a falta de processos destinados à sua remoção específica em estações de tratamento de águas residuais, visto que essas não foram planejadas para remoção de compostos em concentrações na ordem nano a micrograma^{17,33}.

Entre os diferentes EDC, destacam-se os hormônios, que, entre outras aplicações, são muito utilizados para tratamentos terapêuticos. Geralmente, hormônios são capazes de interagir em matrizes orgânicas graças ao seu $\log K_{ow}$ possuir valor maior do que 2¹⁷. Isso ocasiona um grande problema, uma vez que esse valor representa um elevado grau de hidrofobicidade e, na natureza, são capazes de interagir com os microplásticos, possibilitando sua alta locomoção e a combinação de ambos os efeitos¹⁷. Na literatura, comumente são encontrados trabalhos que visam o estudo da interação de hormônios com microplásticos^{10,34,35}. Wu *et al.*³⁴ investigaram a sorção de cosméticos e compostos farmacêuticos, como o hormônio EE2, em microplásticos de polietileno (PE) e observaram que a hidrofobicidade favorecia a ocorrência de interações, como também o meio em que esses compostos estão inseridos podem afetar a eficiência de sorção. Liu *et al.*³⁵ avaliaram a existência de interações hidrofóbicas entre E2 e diversos tipos de microplásticos e constataram que a interação hidrofóbica foi o fenômeno que controlou a eficiência de sorção desses compostos e que a salinidade e matéria orgânica dissolvida pouco interferiu nessas interações.

4.2.4 Características do meio que influenciam nos processos ambientais

Diversos fatores e características do meio podem influenciar os processos entre os microplásticos e contaminantes em matrizes aquáticas. Nos ecossistemas estarão presentes diferentes concentrações de matérias orgânicas dissolvidas, valores de pH, salinidade, temperatura e presença de outros compostos (**Figura 3**). O pH possui um impacto importante na interação, pois afeta tanto o contaminante, visto que dita qual a forma da espécie que ele estará dissociado, quanto a carga superficial do microplástico, dependendo de qual for o seu ponto de carga zero^{12,31}. O pH da água do mar é maior do que em corpos de água doce e é também maior que a carga da maioria dos microplásticos¹². Isso significa que a sua superfície dos microplásticos, geralmente, estará negativamente carregada nesses ambientes e poderá ocorrer repulsões eletrostáticas se o adsorvato estiver na sua forma aniônica. Porém, o efeito do pH é complexo, e uma relação não linear durante os processos ambientais é comumente observada¹².

Mecanismos envolvendo a influência da salinidade no meio são complexos e, como o pH, possuem uma relação não linear com os processos ambientais. Se as interações eletrostáticas forem o mecanismo principal em que a superfície dos microplásticos em solução é negativamente carregada, uma grande concentração de íons Na^+ pode afetar negativamente a interação, uma vez que esses íons podem competir com sítios ativos do microplástico via interação eletrostática⁹. Também, íons Na^+ podem trocar de posição com íons de hidrogênio presentes em grupos ácidos do microplásticos, impossibilitando uma possível ligação de hidrogênio do contaminante. Todavia, o efeito *salting out* pode gerar casos em que o aumento da salinidade do meio pode levar a um aumento os processos ambientais através da diminuição de solubilidade do contaminante³².

A temperatura do sistema que ocorre a interação é um parâmetro importante para os processos ambientais. A influência da temperatura depende dos contaminantes que estão inseridos no meio, uma vez que pode reduzir ou aumentar sua fluidez e sua solubilidade, conseqüentemente afetando ligações de *van der waals* presentes e afetando os processos ambientais.

Matéria orgânica dissolvida (DOM, do inglês *dissolved organic matter*) é outro fator que pode afetar a interação do contaminante com o microplástico. Ela é composta por compostos hidrofóbicos e hidrofílicos, onde a parte hidrofóbica é a mais

abundante e é repleta de grupos aromáticos e substâncias húmicas, como ácido húmico e ácido fúlvico (AF). A parte hidrofílica é rica em grupos alifáticos e compostos nitrogenados, além de proteínas e açúcares³⁶. A DOM é rica em grupos funcionais, o que favorece interações intermoleculares durante os processos ambientais. Também, DOM possui peso molecular maior que a maioria dos compostos orgânicos e essas moléculas podem entrar de forma preferencial nos poros dos microplásticos, ocupando os sítios ativos disponíveis e consequentemente inibindo os processos ambientais¹². Além disso, pode ocorrer o encobrimento da superfície dos microplásticos, mudando características da superfície e consequentemente levando a aumentos ou diminuições dos processos ambientais³⁶. Porém, dependendo da concentração de matéria orgânica, contaminante utilizado e do microplástico, a presença de DOM pode ser benéfica para os processos ambientais, uma vez que espécies catiônicas ou zwitteriônicas podem se ligar aos microplásticos através de ácidos húmicos/fúlvicos desprotonados¹². Contudo, o aumento da concentração de DOM pode levar a saturação dos sítios ativos da superfície do microplástico, diminuindo a interação¹². O trabalho realizado por Zhang *et al*⁷ apresenta as diferentes possibilidades de interação que ocorrem em ecossistemas aquáticos e um compilado é apresentado na **Figura 4**. Assim, é possível observar que em corpos aquáticos, devido a complexidade da matriz, diversas possibilidades de interação podem ocorrer, como interação π - π , ligação de halogênio, ligação de hidrogênio, interação eletrostática, interação hidrofóbica e efeito de preenchimento dos poros.

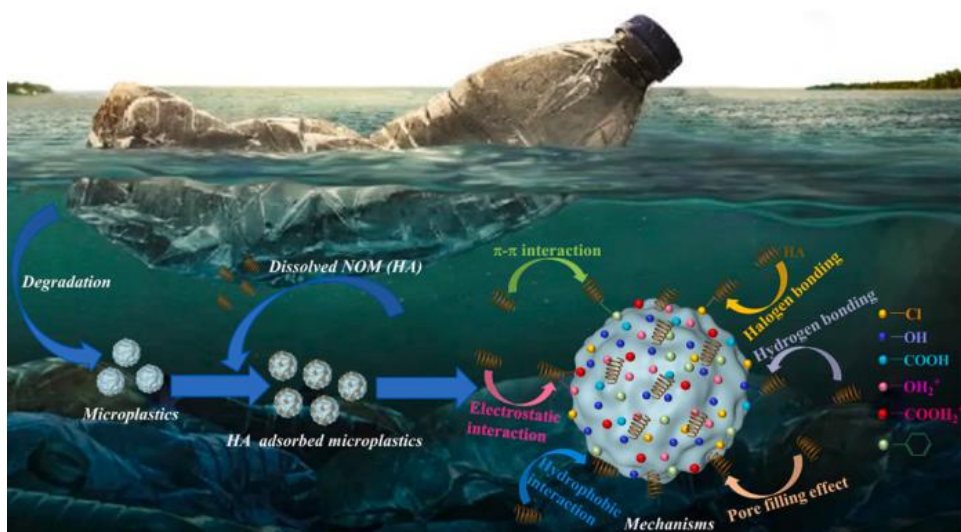


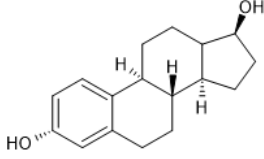
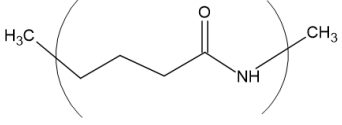
Figura 4: Possíveis interações existentes entre microplásticos e contaminantes em corpos aquáticos (Zhang *et al*, 2023).

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiais e reagentes

O padrão E2 (pureza >98%) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (EUA), com suas propriedades físico-químicas listadas na **Tabela 1**, e o AF foi obtido da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS, do inglês *International Humic Substances Society*), Boulder, Colorado (EUA) (Suwannee River Fulvic Acid Standard I – 1S101F). A acetonitrila (ACN) de grau HPLC foi adquirida na empresa J.T. Baker México (México). Os microplásticos utilizados nesse estudo foram produzidos a partir de pellets de poliamida-6, adquiridos da Radilons, São Paulo, Brasil. Para a moagem dos pellets, foi utilizado um moinho criogênico (IKA A10 basic - Alemanha) e, com a utilização de peneira de aço inox, foram fracionados em granulometria <350 µm.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do padrão E2 e da poliamida.²¹.

Composto	Estrutura molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade		
			em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	pK _a
E2		272,38	3,9	4,01	10,40
Poliamida		-	Muito baixa	>1	-

5.2 Degradação dos microplásticos de poliamida

Para a degradação dos microplásticos de poliamida, foi utilizada uma câmara de degradação acelerada equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio (250W) (**Figura 5**). A lâmpada de degradação empregada apresenta um amplo espectro de emissão de radiação UV, composta pelas radiações UVA, UVB e UVC³⁸. As amostras foram colocadas em placas de vidro Petri abertas, com disposição uniforme dos

microplásticos em sua superfície, e posicionadas na câmara à uma distância de 29 cm da lâmpada de vapor de mercúrio. Os experimentos de degradação ocorreram em temperatura ambiente durante o período de 104 h, com exposição diária de 8 h contínuas. Para obtenção de exposição uniforme, as placas foram randomicamente reposicionadas a cada 8 h de exposição.



Figura 5: Câmara de degradação acelerada empregada no trabalho.

5.3 Caracterização dos microplásticos

A avaliação das modificações superficiais nos microplásticos após a degradação foi realizada por meio de um estereomicroscópio óptico nas magnificações 2,5× e 5× (Zeiss Stemi 508 8:1 Zoom). A hidrofobicidade dos microplásticos foi avaliada por meio de medida de ângulo de contato, empregando o método da gota séssil. A análise foi realizada a partir do gotejamento de água sobre a superfície de uma camada fina e uniforme de microplástico, preparada a partir do espalhamento da amostra em uma lâmina de vidro com fita adesiva dupla face colada em sua superfície. O ângulo de contato da poliamida foi calculado empregando-se o método da elipse em um dispositivo de ângulo de contato DAS 100S/2014 (Kruss, Alemanha). Os grupos funcionais antes e após a degradação dos microplásticos foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho com

transformada de *Fourier* (FTIR). As análises foram feitas empregando um espectrofotômetro Alpha P da Bruker em modo ATR, utilizando cristal de seleneto de zinco (ZnSe) na região de 4000-500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

5.4 Experimentos de interação

Primeiramente, foi realizado o preparo da solução estoque de padrão E2 na concentração de 500 mg L^{-1} em ACN. A solução de trabalho foi preparada a partir da solução estoque, com concentração fixa em 2 mg L^{-1} e através da diluição com água ultrapura ou com solução de ácido fúlvico 15 mg L^{-1} . Para evitar efeitos do solvente, a porcentagem de volume de ACN foi mantida em 2% (v/v) para todos os experimentos realizados. Também, todos os experimentos foram realizados em triplicata e com a utilização de brancos para posterior análise instrumental.

Os testes de interação foram conduzidos por meio de diferentes misturas: microplástico pristino + hormônio (1); microplástico degradado + hormônio (2); hormônio + ácido fúlvico (3); microplástico pristino + ácido fúlvico (4); microplástico degradado + ácido fúlvico (5); microplástico pristino + hormônio + ácido fúlvico (6) e microplástico degradado + hormônio + ácido fúlvico (7). Todas as misturas realizadas estão apresentadas no **Esquema 1**.

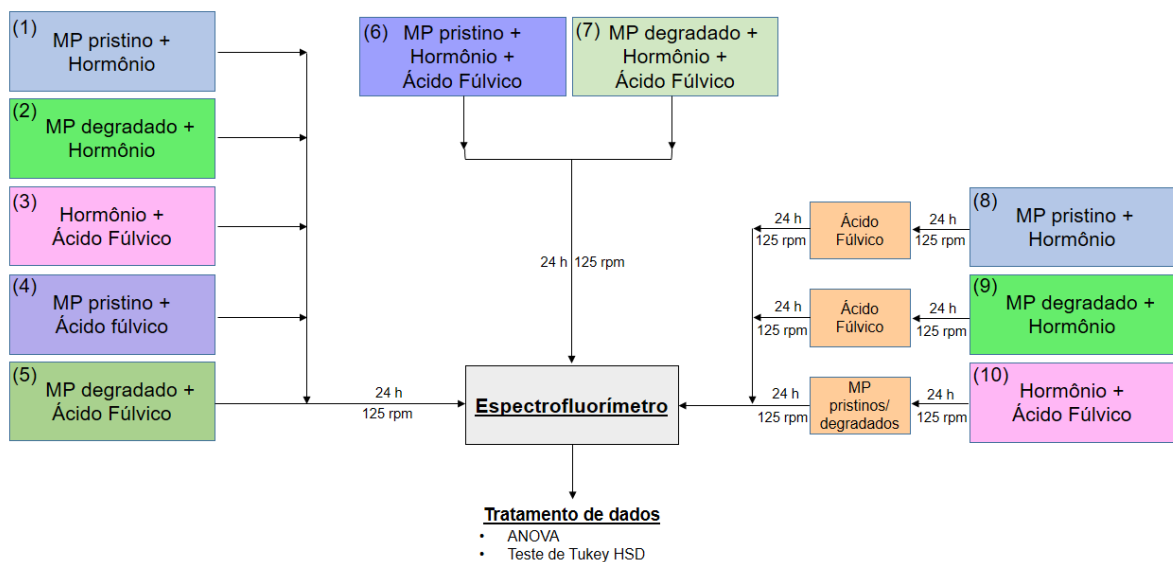
Para os testes foram utilizados 25 mg de microplásticos prístinos ou degradados, 10 mL de solução com concentração de E2 2 mg L^{-1} e AF 15 mg L^{-1} . Todos os experimentos foram realizados em agitador orbital (CIENTEC, CT-712.2 – Brasil) (**Figura 6**) à temperatura ambiente (25 °C) e velocidade de agitação de 125 rpm durante o período de 24 h. Para avaliar a competição entre microplásticos e matéria orgânica, nesses mesmos parâmetros foi realizado um experimento com duração de 48 h, que consistia na disposição das misturas (1), (2) e (3) (**Esquema 1**) em agitador orbital durante 24 h e, após esse período, 25 mg de microplástico de poliamida (prístino ou degradado) ou 0,15 mg de ácido fúlvico foram adicionados aos frascos para que a reação continuasse pelo restante do período estipulado.

A determinação da concentração de E2 foi realizada através de espectrofluorímetro (Shimadzu RF – 5301 PC – Japão) equipado com uma lâmpada de xenônio (Xe900) como fonte de excitação. A velocidade de varredura foi de 500 nm min^{-1} entre comprimentos de onda de 250 nm a 450 nm. As fendas foram fixadas

em 5 nm para excitação e emissão com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) de 280 nm. A intensidade de fluorescência da solução de E2 foi medida a ~ 310 nm.



Figura 6: Agitador orbital utilizado nos experimentos de interação.



Esquema 1: Misturas preparadas e experimentos de interação conduzidos em agitador orbital, com posterior análise em espectrofluorímetro.

5.5 Tratamento de dados

A análise de variância unilateral (ANOVA) foi realizada para testar diferenças significativas entre as diferentes soluções empregadas em cada experimento. Os resultados foram considerados estatisticamente significativos para $p < 0,05$. Testes de Tukey HSD (teste de diferença honestamente significativa) foram usados para avaliar comparações *post hoc* onde diferenças significativas foram indicadas pela ANOVA.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da poliamida pristina e degradada

Os estudos de avaliação dos processos de interação foram realizados com microplásticos de poliamida prístinos e degradados. Inicialmente, para avaliar as mudanças físicas que podem ocorrer com os microplásticos, decorrentes do processo de foto-oxidação, foram realizadas fotomicrografias em estereomicroscópio. De acordo com a **Figura 7**, é possível observar que ocorreram mudanças na coloração dos microplásticos, do branco para o amarelado, decorrente provavelmente do processo de foto-oxidação. O amarelamento microplásticos após o processo de foto-oxidação está associado à formação de compostos quinonas, caracterizados por sua coloração amarelada³⁹.

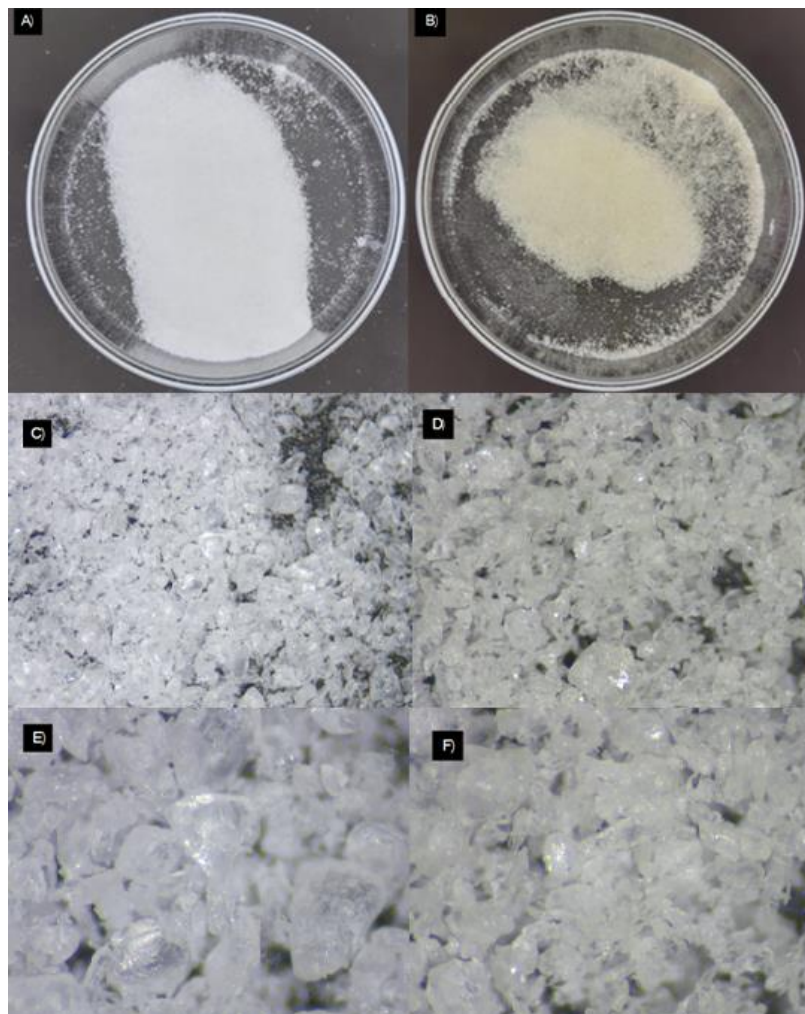


Figura 7: Microplásticos de poliamida prístinos e degradados: sem magnificação (A) e (B); magnificação de 2,5× (C) e (D); magnificação de 5× (E) e (F).

Os espectros obtidos pela técnica de FTIR-ATR são apresentados na **Figura 8**, nos quais observa-se pequenas diferenças entre eles, provavelmente devido à exposição à radiação. As bandas em torno de 3297 cm^{-1} e 3073 cm^{-1} correspondem ao alongamento N-H da amida I e da amida II, respectivamente, e as bandas em 2938 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} são referentes ao alongamento assimétrico e simétrico da ligação CH_2 . A banda em 1718 cm^{-1} ficou mais aparente quando realizou-se a 1ª derivada dos resultados, visto que é de baixa intensidade e é a única que somente aparece no espectro da poliamida degradada, possivelmente formada durante o processo de fotodegradação dos microplásticos, correspondente aos grupos carbonilas. A banda em 1633 cm^{-1} e em 1533 cm^{-1} representa a banda da carbonila e da ligação N-H da amida II monosubstituída, respectivamente. A banda em 1459 cm^{-1} relaciona-se com CH_2 e a banda em 959 cm^{-1} representa a vibração no plano de CO-NH. Por fim, a banda em 681 cm^{-1} relaciona-se com grupos terminais NH_2 .

Lara *et. al.*¹⁰ também realizaram fotodegradação de microplásticos de poliamida, mas durante diferentes períodos de exposição, onde observaram-se mudanças mais significativas quanto mais tempo as amostras permaneciam sob a luz da lâmpada de mercúrio. As semelhanças desses resultados com os resultados descritos nesse trabalho sugerem que, se experimentos com maiores tempos de exposição fossem realizados, a banda localizada em 1718 cm^{-1} ficaria cada vez mais aparente, visto que mais grupos carbonilas seriam formados pela fotodegradação.

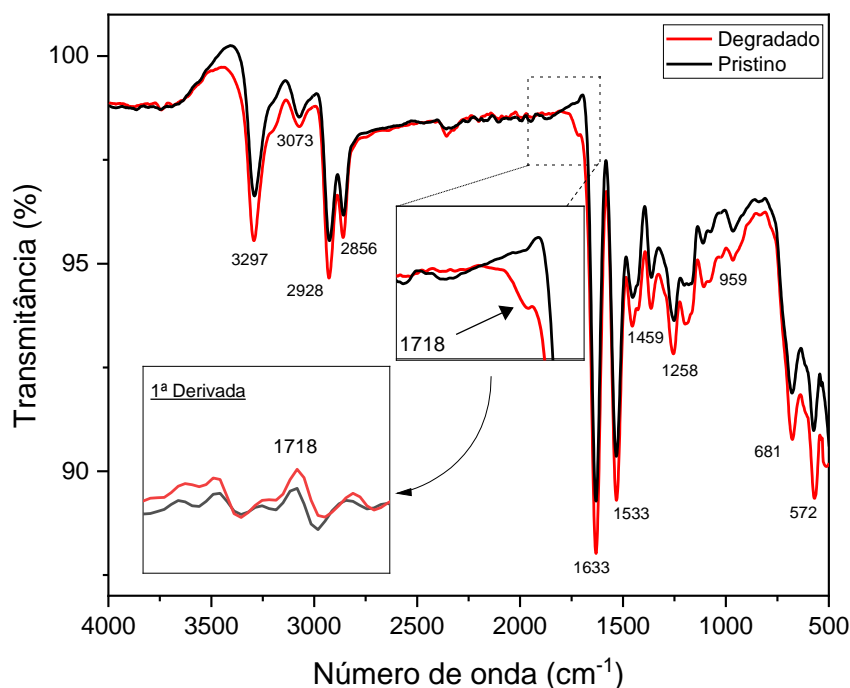


Figura 8: Espectros de FTIR-ATR dos microplásticos prístinos e degradados.

A análise de ângulo de contato permite uma melhor compreensão das propriedades hidrofóbicas dos microplásticos estudados⁴⁰. Os resultados obtidos indicam que os microplásticos de poliamida prístinos são hidrofóbicos, visto que apresentaram ângulo de contato de 93° , uma vez que a hidrofobicidade é observada em materiais com ângulo de contato superiores a 90° ⁴⁰. Após degradação em câmara de envelhecimento, o ângulo de contato das partículas de microplástico apresentaram valor de 71° , adquirindo caráter mais hidrofílico. Essa diferença se dá provavelmente devido à introdução de grupos polares em sua superfície, visto que a foto-oxidação pode causar um aumento da quantidade de grupos funcionais oxidados, levando a uma conseqüente diminuição de sua hidrofobicidade, fenômeno também observado por outros autores^{37,41}. Esse resultado corrobora com a banda de baixa intensidade de número de onda 1718 cm^{-1} observada no FTIR-ATR, que indica a introdução de grupos polares na superfície dos microplásticos.

6.2 Estudos de interação

Os estudos de interação entre os microplásticos de poliamida prístinos (PAP), degradados (PAD) e AF com o hormônio E2 foram inicialmente realizados a fim de se avaliar o efeito dos processos individualmente. De acordo com a **Figura 9**, é possível

observar que o E2 apresentou valores de eficiência de interação com os microplásticos de PAP e PAD de $88,81 \pm 0,60\%$ e $79,99 \pm 0,87\%$, respectivamente. Essa eficiência pode ser justificada pelas propriedades do microplástico, tais como o grau de hidrofobicidade, área superficial específica e presença de grupos funcionais em sua superfície (*i.e.* grupo amida). De fato, como apontado por outros autores, os microplásticos de poliamida apresentam grande interação com contaminantes ambientais^{10,35,42,43}. Dentre os mecanismos de interação presentes, as ligações de hidrogênio desempenham um papel de extrema importância, uma vez que o hidrogênio do grupo funcional amida presente na estrutura do microplástico de poliamida poderia interagir com o álcool do E2, por exemplo^{10,35}.

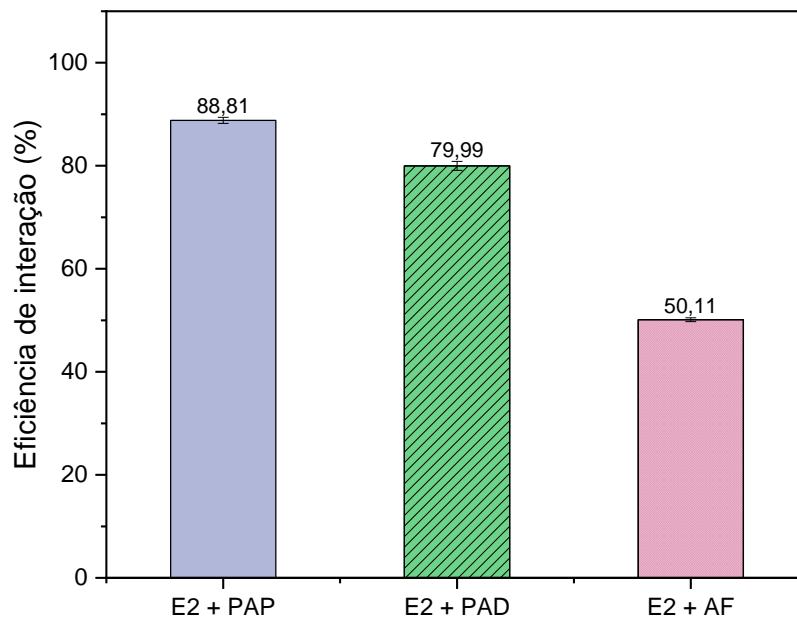


Figura 9: Eficiência de interação entre microplásticos de poliamida prístinos (PAP), degradados (PAD) e AF com o hormônio E2. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de E2 = 2 mg L⁻¹; concentração de AF = 15 mg L⁻¹; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm; tempo = 24 h.

Quando se trata da interação dos microplásticos prístinos com o E2, além da influência das ligações de hidrogênio, é necessário levar em consideração a ocorrência das interações hidrofóbicas, uma vez que os microplásticos de PAP apresentam características hidrofóbicas, como observado nas análises de ângulo de contato. O hormônio E2 também apresenta comportamento hidrofóbico de acordo com o seu Log K_{ow} de valor 4,01¹⁰. Por outro lado, para os microplásticos de PAD, é

possível observar uma pequena diminuição da interação em comparação com os microplásticos prístinos. Isso ocorre provavelmente porque a superfície do material sofreu modificações durante a fotodegradação, o que alterou sua hidrofobicidade. Dessa forma, pode-se inferir que a parcela da interação entre os microplásticos de poliamida e o E2, que era proveniente das interações hidrofóbicas, diminuiu, e conseqüentemente a eficiência de interação também. Além disso, a presença de maiores quantidades de grupos funcionais oxidados na estrutura dos microplásticos degradados devido ao processo de foto-oxidação eleva a polaridade da superfície, o que pode ocasionar em maiores e mais rápidas interações com a água do meio, diminuindo a sorção de E2 no sorvente⁴¹. No entanto, apesar de a eficiência de sorção ter diminuído em quase 9% em relação aos microplásticos prístinos, essa diferença não foi significativamente diferente ($p > 0,05$), sugerindo que a foto-oxidação dos microplásticos de poliamida nas condições empregadas pode não influenciar a interação com E2.

Em relação aos estudos de interação entre o hormônio E2 e ácido fúlvico, observou-se uma eficiência de interação de $50,11 \pm 0,37\%$ (**Figura 9**). Esse resultado é significativamente inferior aos resultados obtidos na ausência de ácido fúlvico ($p < 0,05$), sugerindo que o E2 tem uma menor afinidade com o ácido fúlvico comparado com os microplásticos prístinos e degradados. A interação do E2 com o ácido fúlvico pode ocorrer através da complexação, por meio de interações hidrofóbicas e pela presença de grupos carbonilas no ácido fúlvico, que podem contribuir através de ligações de hidrogênio³⁴. Embora as interações hidrofóbicas entre eles possam ser um fenômeno possível de justificar essa eficiência de interação, são menos prováveis devido ao fato do ácido fúlvico ter baixos valores de $\log K_{ow}$ (< 2), principalmente devido à grande quantidade de grupos carboxilas presentes em sua estrutura⁴⁴. O E2, por sua vez, possui um maior grau de hidrofobicidade em relação ao AF, com $\log K_{ow}$ de valor 4,01, e por isso tende a interagir menos com a água. Também, interações π - π poderiam ser um fator que influenciaria nessas interações, visto que sua ocorrência é possibilitada através de anéis aromáticos presentes tanto na estrutura do ácido fúlvico quanto na do hormônio.

Outro experimento realizado foi o de interação com os microplásticos prístinos e degradados com ácido fúlvico, e os resultados são apresentados na **Figura 10**. De acordo com os resultados, observou-se uma eficiência de interação de $66,37 \pm 5,36\%$ e $68,89 \pm 9,23\%$ quando o ácido fúlvico foi colocado em contato com o microplástico

pristino e degradado, respectivamente. Apesar do ácido fúlvico ter caráter hidrofílico, as interações hidrofóbicas podem também ter influência durante a interação com os microplásticos devido a presença de anéis aromáticos em sua estrutura³⁷. Também, é possível justificar os resultados encontrados pelo fato de haver interações de hidrogênio entre o nitrogênio do grupo amida dos microplásticos de poliamida e grupos carboxílicos do ácido fúlvico¹⁵. Além disso, há outro tipo de interação eletrostática possível, baseada no grupo funcional carboxila do ácido fúlvico atuar como um grupo retirador de elétrons dos anéis aromáticos presentes em sua estrutura¹⁵. Isso faz com que esses anéis se tornem aceptores de elétrons durante a interação, caracterizando uma interação doador-aceptor de elétrons $n-\pi$ (*i.e.* $n-\pi$ EDA)¹⁵. A maior eficiência de interação do ácido fúlvico pelos microplásticos degradados pode ser justificada pela foto-oxidação, uma vez que esse processo causa um aumento da quantidade de grupos funcionais oxidados, que ocasiona em uma diminuição da hidrofobicidade dos microplásticos e conseqüentemente à maiores interações com o AF, que é mais hidrofílico³⁷. Porém, a diferença entre as duas interações observadas não é significativa ($p>0,05$), o que pode indicar que a foto-oxidação não influencia a interação de ácido fúlvico e microplásticos nas condições empregadas.

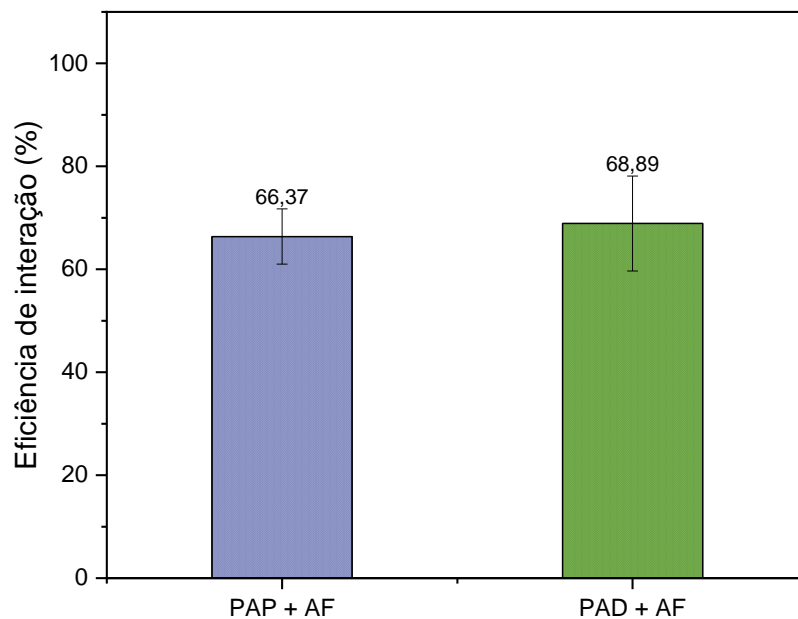


Figura 10: Interação entre AF e microplásticos de PAP e PAD. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de AF = 15 mg L⁻¹; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm; tempo = 24 h.

Para estudar as diferentes interações possíveis, foram realizados diversos testes com microplásticos e E2 na presença de ácido fúlvico. De acordo com a **Figura 11**, foi observado que a eficiência de interação entre o hormônio e microplásticos na presença de AF atingiu $98,44 \pm 0,75\%$ (pristinios) e $95,35 \pm 0,16\%$ (degradados), sem diferença significativa entre eles ($p > 0,05$). Ao comparar esses resultados com os resultados ilustrados na **Figura 9**, é possível observar que a presença de AF aumentou significativamente ($p < 0,05$) a eficiência de interação em 9,63% nos experimentos com microplásticos pristinios e em 15,36% naqueles com microplásticos degradados. Esses resultados sugerem que a presença de ácido fúlvico pode ter um efeito positivo na sorção de E2 em sistemas contendo microplásticos, possivelmente atuando como uma ponte de interação entre o E2 e a poliamida.

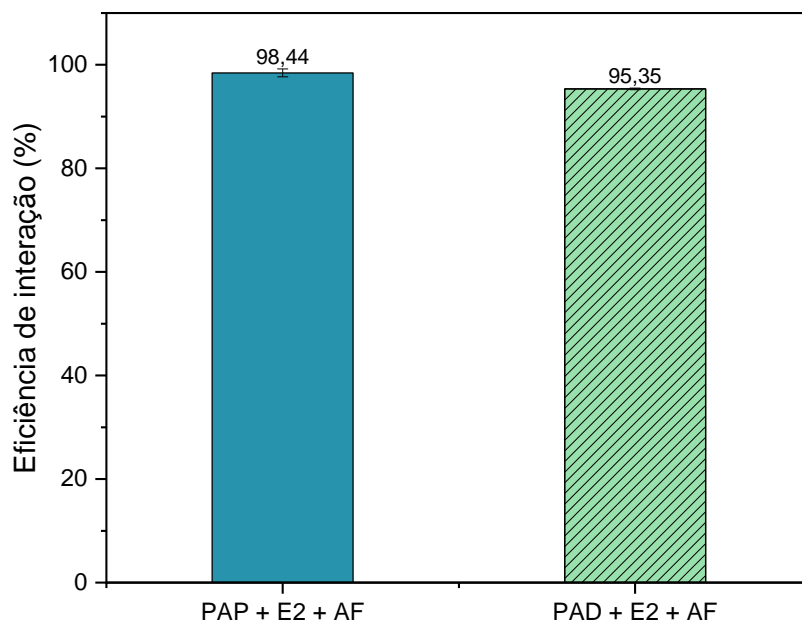


Figura 11: Interação entre E2, AF e microplásticos de PAP e PAD. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de E2 = 2 mg L⁻¹; concentração de AF = 15 mg L⁻¹; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm; tempo = 24 h.

A possibilidade de complexação do hormônio E2 com o ácido fúlvico pode explicar o aumento da eficiência observada nos experimentos, uma vez que poderia facilitar o transporte do hormônio até os sítios ativos do microplástico. Além disso, outra

possível explicação para esse aumento é o encobrimento da superfície do microplástico via formação de uma camada de AF através de heteroagregação pela sorção do ácido fúlvico na superfície do microplástico, que alteraria sua afinidade com outros compostos⁴⁵. A sorção nos microplásticos de poliamida seguida da complexação de ácido fúlvico com E2 poderia facilitar a interação do hormônio com as partículas, principalmente nos sítios ativos que o E2 não conseguiu acessar na ausência de AF. Apesar da diferença entre os resultados da eficiência de interação entre AF e microplásticos não ser significativamente diferente ($p > 0,05$) (**Figura 10**), observou-se um aumento maior na interação na presença de AF no sistema contendo E2 e microplásticos degradados em comparação aos que possuíam prístinos. Isso pode ser devido à redução das propriedades hidrofóbicas dos microplásticos degradados provenientes da foto-oxidação, uma vez que a molécula de AF, mais hidrofílica, possivelmente teria maior interação com esses e conseguiria atuar como ponte mais efetivamente. Essas explicações são possíveis de ocorrerem no sistema, uma vez que a **Figura 9** e a **Figura 10** ilustram a eficiência de interação entre E2 e AF e AF e microplásticos prístinos e degradados, respectivamente.

A **Figura 12** ilustra o experimento em que foram adicionados hormônio ou ácido fúlvico após 24 h de interação entre E2 com ácido fúlvico e E2 com microplástico, respectivamente. Ou seja, realizou-se primeiro a interação em questão por 24h e depois foi adicionado o hormônio ou ácido fúlvico, buscando-se avaliar a competição entre os processos de sorção e complexação. A partir dos resultados encontrados é possível observar um pequeno aumento na interação quando o E2 interage com os microplásticos de poliamida previamente, no entanto, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as eficiências de interação quanto à adição posterior de ácido fúlvico ou microplásticos. Isso pode sugerir que a eficiência de interação em ambientes aquáticos não está limitada à ordem dos compostos. Ou seja, tanto o contato prévio quanto posterior de ácido fúlvico ou microplásticos não afetaram significativamente a eficiência de interação do hormônio E2. Também, como o ácido fúlvico faz parte dos constituintes de matéria orgânica da natureza em ambientes aquáticos, ele geralmente já está presente quando os microplásticos e o hormônio são introduzidos, o que pode indicar que teores maiores ou menores de AF possivelmente não seriam suficientes para produzir uma mudança significativa na eficiência de interação. É relevante destacar que, nos experimentos em que o ácido fúlvico foi adicionado posteriormente ao sistema E2/microplásticos, é possível que o ácido fúlvico ocupe os

sítios ativos dos microplásticos que não foram previamente ocupados pelo hormônio, formando uma ponte e facilitando a sorção do E2 ainda presente em solução. Isso pode justificar as semelhanças observadas com os resultados na **Figura 11**, bem como o aumento da eficiência de sorção em comparação com os resultados apresentados na **Figura 9**.

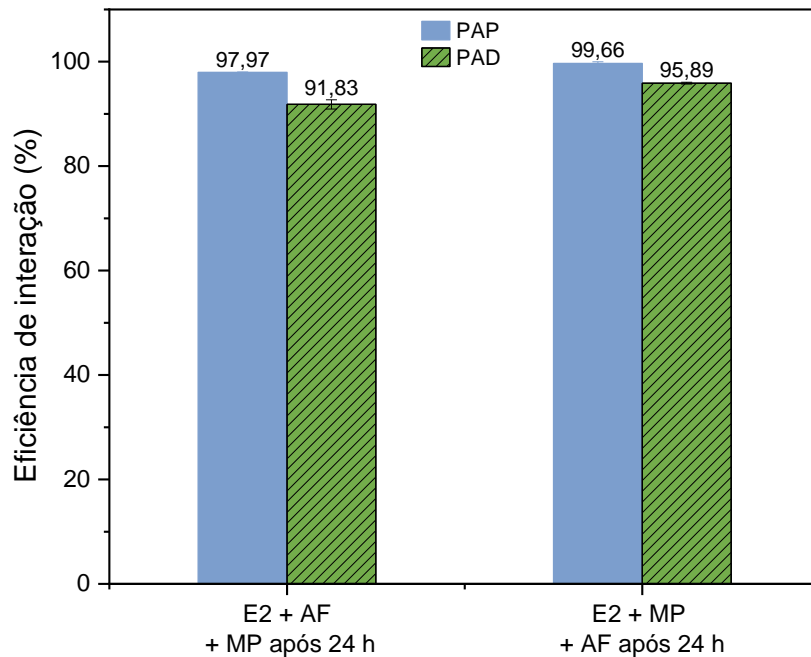


Figura 12: Eficiência de interação nos experimentos de competição entre microplásticos e AF. Condições experimentais: massa de microplásticos = 25 mg; concentração de E2 = 2 mg L⁻¹; concentração de AF = 15 mg L⁻¹; temperatura = 25 °C; velocidade de agitação = 125 rpm; tempo = 48 h.

7 CUSTO EXPERIMENTAL

Para a realização dos experimentos de interação foram utilizados diversos reagentes (**Tabela 2**), os quais tiveram suas quantidades utilizadas levadas em consideração para o cálculo do custo total dos experimentos realizados, com base em seus custos comerciais. Nos cálculos de custo do projeto foi considerada a realização dos experimentos em um laboratório já estruturado. Em consequência disso, custos com equipamentos para realização dos experimentos, para caracterização e para análise instrumental, bem como vidrarias para preparação de soluções, itens básicos (*i.e.* água ultrapura) e mão de obra especializada, não foram considerados. Também, os pellets de poliamida 6 foram doados pela empresa Radilons, e não possuíram custo para a realização dos experimentos. O custo total para a realização de todos os experimentos foi de R\$ 124,55, sendo que 78,85% desse valor foi devido ao ácido fúlvico que, mesmo não sendo o reagente mais caro, foi o que se utilizou maiores quantidades para preparações de soluções. Por sua vez, o padrão E2 e acetonitrila possuem porcentagem de 4,84% e 16,31% do custo total, respectivamente.

Tabela 2: Relação de quantidades e valores de cada reagente utilizado nos experimentos de interação.

Reagente/Solvente	Quantidade	Custo do reagente (R\$)	Quantidade utilizada	Custo por quantidade de reagente utilizado (R\$)
Padrão E2	1000 mg	1206,00	5 mg	6,03
Ácido fúlvico	100 mg	654,68	15 mg	98,20
Pellets de poliamida 6	-	-	-	-
Acetonitrila	4L	4064,07	≈ 20 mL	20,32
Custo total (R\$)				124,55

8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a realização desse trabalho pôde-se concluir que a fotodegradação, através da caracterização por medidas de ângulo de contato, ocasionou em mudanças das propriedades hidrofóbicas das partículas, tornando-as mais hidrofílicas, e que esse resultado corrobora com o obtido pelo FTIR-ATR, que comprovou o aparecimento de grupos funcionais na estrutura dos microplásticos. Os experimentos de interação, por sua vez, foram fundamentais para proporcionar maior entendimento sobre a interação entre microplásticos de poliamida com hormônio em ambientes aquáticos. A partir dos experimentos, foi observado que as partículas apresentam elevada eficiência de interação com o hormônio E2, e que essa interação é potencializada na presença de ácido fúlvico no sistema, que atua como uma ponte entre os dois componentes através do encobrimento da superfície dos microplásticos e complexação com o hormônio. Além disso, a menor eficiência observada nos microplásticos degradados pode ser devido ao enfraquecimento das ligações hidrofóbicas com o E2, causada pela fotodegradação, mas que também proporcionaram maior interação das partículas com o ácido fúlvico, que é mais hidrofílico. Portanto, a monitoração desses compostos em ambientes aquáticos é importante para minimizar os impactos ambientais e de saúde pública associados a essa contaminação, uma vez que o ácido fúlvico está naturalmente presente nos ecossistemas que os microplásticos e hormônios são introduzidos. Apesar desse estudo não representar realisticamente a interação desses compostos em ambientes aquáticos, espera-se que os resultados encontrados contribuam para o maior entendimento quanto ao papel dos microplásticos frente à outros contaminantes, e como a presença de AF poderia influenciar nesses processos.

REFERÊNCIAS

[1] LOGANATHAN, Y.; KIZHAKEDATHIL, M. P. J. A Review on Microplastics - An Indelible Ubiquitous Pollutant. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 13, n. 2, p. 126, 2023.

[2] WAGNER, M. et al. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. ***Environmental Sciences Europe***, v. 26, n. 1, p. 1-9, 2014.

[3] FERNANDES, A. N. et al. Microplastics in Latin America Ecosystems: A Critical Review of the Current Stage and Research Needs. ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, v. 33, p. 303-326, 2022.

[4] WANG, W. et al. The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review. ***Ecotoxicology and environmental safety***, v. 173, p. 110-117, 2019.

[5] LI, J. et al. Highly enhanced adsorption of antibiotics on aged polyamide microplastics. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 658, p. 130690, 2023.

[6] KURNIAWAN, S. B. et al. Microplastic pollution in the environment: Insights into emerging sources and potential threats. ***Environmental Technology & Innovation***, v. 23, p. 101790, 2021.

[7] HUAN, L. I. et al. Occurrence of microplastics in commercially sold bottled water. ***Science of The Total Environment***, v. 867, p. 161553, 2023.

[8] ABBASI, S. et al. Microplastics in the atmosphere of Ahvaz City, Iran. ***Journal of Environmental Sciences***, v. 126, p. 95-102, 2023.

[9] GUO, X.; WANG, J. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review. ***Marine pollution bulletin***, v. 142, p. 1-14, 2019.

- [10] LARA, L. Z. et al. Sorption of endocrine disrupting compounds onto polyamide microplastics under different environmental conditions: Behaviour and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 796, p. 148983, 2021.
- [11] OLASUPO, A.; SUAHA, F. B. M. Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes. **Journal of hazardous materials**, v. 406, p. 124317, 2021.
- [12] MEI, W. et al. Interactions between microplastics and organic compounds in aquatic environments: a mini review. **Science of the Total Environment**, v. 736, p. 139472, 2020.
- [13] ATUGODA, T. et al. Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. **Environment International**, v. 149, p. 106367, 2021.
- [14] HANUN, J. N.; HASSAN, F.; JIANG, J. Occurrence, fate, and sorption behavior of contaminants of emerging concern to microplastics: Influence of the weathering/aging process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106290, 2021.
- [15] TANG, S. et al. Adsorption of fulvic acid onto polyamide 6 microplastics: Influencing factors, kinetics modeling, site energy distribution and interaction mechanisms. **Chemosphere**, v. 272, p. 129638, 2021.
- [16] CESSNA, A. J. Nonbiological degradation of triazine herbicides: photolysis and hydrolysis. **The triazine herbicides**. 1. ed., Canadá, Elsevier, 2008, 584 p.
- [17] GUEDES-ALONSO, R.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Analysis of microplastics-sorbed endocrine-disrupting compounds in pellets and microplastic fragments from beaches. **Microchemical Journal**, v. 171, p. 106834, 2021.

- [18] FRED-AHMADU, O. H. et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: principles and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 706, p. 135978, 2020.
- [19] DEY, T. K. et al. Post-pandemic micro/nanoplastic pollution: Toward a sustainable management. **Science of The Total Environment**, p. 161390, 2023.
- [20] VANAPALLI, K. R. et al. Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic. **Science of The Total Environment**, v. 750, p. 141514, 2021.
- [21] ANDRADY, A. L. The plastic in microplastics: A review. **Marine pollution bulletin**, v. 119, n. 1, p. 12-22, 2017.
- [22] HINGANT, M. et al. Artificial weathering of plastics used in oyster farming. **Science of The Total Environment**, v. 868, p. 161638, 2023.
- [23] ZHANG, K. et al. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. **Environmental Pollution**, v. 274, p. 116554, 2021.
- [24] PARODI, E.; GOVAERT, L. E.; PETERS, G. W. M. Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 110-122, 2017.
- [25] LOTTIER, S. et al. Effect of chemical ageing on fatigue life of short glass fiber-reinforced Polyamide 6, 6. **Polymer Degradation and Stability**, v. 208, p. 110244, 2023.
- [26] LAM, T. W. L. et al. Spatial variation of floatable plastic debris and microplastics in the Pearl River Estuary, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 158, p. 111383, 2020.

- [27] YANG, T.; GAO, M.; NOWACK, B. Formation of microplastic fibers and fibrils during abrasion of a representative set of 12 polyester textiles. **Science of the Total Environment**, v. 862, p. 160758, 2023.
- [28] ZHAO, X. et al. Occurrence and distribution of microplastics in surface sediments of a typical river with a highly eroded catchment, a case of the Yan River, a tributary of the Yellow River. **Science of The Total Environment**, v. 863, p. 160932, 2023.
- [29] EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R. C.; ALDRIDGE, D. C. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water research**, v. 75, p. 63-82, 2015.
- [30] MUHIB, M. I. et al. Occurrence of microplastics in tap and bottled water, and food packaging: A narrative review on current knowledge. **Science of The Total Environment**, p. 161274, 2022.
- [31] MEJÍAS, C. et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances on polyamide microplastics: Effect of sorbent and influence of environmental factors. **Environmental Research**, v. 216, p. 114834, 2023.
- [32] TOURINHO, P. S. et al. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 1246-1256, 2019.
- [33] SHABBIR, S. et al. Enhanced periphyton biodegradation of endocrine disrupting hormones and microplastic: Intrinsic reaction mechanism, influential humic acid and microbial community structure elucidation. **Chemosphere**, v. 293, p. 133515, 2022.
- [34] WU, C. et al. Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris. **Environmental Science and pollution research**, v. 23, p. 8819-8826, 2016.
- [35] LIU, X. et al. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics. **Chemosphere**, v. 226, p. 726-735, 2019.

- [36] ALI, I. et al. Interaction of microplastics and nanoplastics with natural organic matter (NOM) and the impact of NOM on the sorption behavior of anthropogenic contaminants—A critical review. **Journal of Cleaner Production**, p. 134314, 2022.
- [37] ZHANG, J. et al. Adsorption of typical natural organic matter on microplastics in aqueous solution: Kinetics, isotherm, influence factors and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130130, 2023.
- [38] TOLVAJ, L.; VARGA, D. Photodegradation of timber of three hardwood species caused by different light sources. **Acta Silvatica et Lignaria Hungarica**, v. 8, p. 145-155, 2012.
- [39] BERTOLDI, C.F. Distribuição espaçotemporal, abundância e caracterização de microplásticos em águas superficiais do Lago Guaíba. 2022.
- [40] GUO, X. et al. Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 13, p. 7252-7259, 2012.
- [41] LIU, X. et al. Insight into the characteristics and sorption behaviors of aged polystyrene microplastics through three type of accelerated oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 407, p. 124836, 2021.
- [42] YU, B. et al. Do microplastics affect sulfamethoxazole sorption in soil? Experiments on polymers, ionic strength and fulvic acid. **Science of The Total Environment**, v. 860, p. 160221, 2023.
- [43] LI, J.; ZHANG, K.; ZHANG, H. Adsorption of antibiotics on microplastics. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 460-467, 2018.
- [44] NIEDERER, C.; SCHWARZENBACH, R. P.; GOSS, K. Elucidating differences in the sorption properties of 10 humic and fulvic acids for polar and nonpolar organic chemicals. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 19, p. 6711-6717, 2007.

[45] GONTIJO, E. S. J.; MONTEIRO, A. S. C.; ROSA, A. H. Especificação de metais e metaloides em ambientes aquáticos: conceitos, técnicas e aplicações. **Rev. Virtual Quim**, v. 9, n. 5, p. 1910-1929, 2017.