



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CINÉTICA E ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS PESTICIDAS AZOXISTROBINA,
TEBUCONAZOL E TRIFLOXISTROBINA EM MICROPLÁSTICOS DE PET, PE E
PVC**

Palavras chave: Microplásticos, pesticidas, sorção

AUTORES:

Milena Mayumi Horie Sassahara^a, Prof. Dr. Sandro José de Andrade^{a,b}, Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner^a

^aInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

^bInstituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia, a produção de compostos químicos sintéticos aumentou significativamente, trazendo consigo inúmeros benefícios para a população. No entanto, este progresso também resultou em um número crescente de contaminantes que representam uma ameaça potencial ao meio ambiente e aos organismos vivos, muitos dos quais ainda não são regulamentados por muitos países, sendo denominados contaminantes emergentes.^[1]

Os contaminantes emergentes podem ser encontrados em praticamente todos os compartimentos ambientais, podendo ser de origem natural ou antrópica. Este grupo inclui produtos farmacêuticos, itens de cuidado pessoal, surfactantes, aditivos industriais, plastificantes, microplásticos e pesticidas.^[2]

Microplásticos são partículas poliméricas de dimensões inferiores a 5 mm, podendo ser produzidos intencionalmente dentro dessa escala (fonte primária) ou resultar da fragmentação de plásticos maiores (fonte secundária). Amplamente distribuídos em diferentes matrizes ambientais, os microplásticos representam um grave problema de poluição, com potenciais efeitos adversos sobre os ecossistemas. Além de sua persistência no meio ambiente, essas partículas têm a capacidade de adsorver compostos orgânicos, como pesticidas, aumentando ainda mais sua relevância no contexto da contaminação ambiental.^[3, 4]

Os fungicidas azoxistrobina, tebuconazol e trifloxistrobina são amplamente utilizados na agricultura para controlar patógenos. Tanto a azoxistrobina ($\log K_{ow}$ 2,5)^[5] quanto a trifloxistrobina ($\log K_{ow}$ 4,5)^[6] são consideradas agudamente tóxicas para organismos não-alvo de água doce, o que representa um risco significativo para os ecossistemas aquáticos a longo prazo. Por exemplo, azoxistrobina em concentrações de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ é considerada

tóxica para espécies comuns de sapos (*Rana temporaria*), enquanto a trifloxistrobina em concentrações de 15 a 0,078 mg L⁻¹ pode ser letal para trutas-arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*).^[7]

Por outro lado, o tebuconazol (log Kow 0,46 à temperatura ambiente)^[8] pode causar distúrbios metabólicos e endócrinos em animais como ratos, peixes-zebra e morcegos. Estudos indicam que a exposição prolongada ao tebuconazol em concentrações relevantes no ambiente provoca estresse oxidativo no fígado, atividade anti-androgênica e alterações no desenvolvimento neurológico em ratos machos, sendo a dose letal média de 1700 mg kg⁻¹. Para peixes-zebra, essa exposição resulta em infiltração de células inflamatórias, degeneração de hepatócitos e apoptose, sendo a concentração letal média do tebuconazol em embriões após 96 horas é de 7,81 mg L⁻¹. Nos morcegos, especialmente frugívoros e insetívoros, o tebuconazol pode causar toxicidade no fígado e músculos, alterações morfológicas nos testículos e mudanças no metabolismo e bioacúmulo de pesticidas.^[9] Esses agrotóxicos são essenciais para a agricultura, mas suas características e impactos ambientais devem ser cuidadosamente monitorados e regulados para mitigar os efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente.

Levando em consideração estes fatores, o presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da capacidade de sorção dos pesticidas azoxistrobina, tebuconazol e trifloxistrobina em microplásticos de PET, PE e PVC, incluindo a caracterização dos polímeros e análises da cinética e das isotermas de sorção.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização dos microplásticos

Os grupos funcionais dos microplásticos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Agilent, Cary 630) com a técnica de reflexão total atenuada (ATR). A área superficial das partículas será medida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

2.2. Ensaio de cinética

Para os ensaios de cinética, foram utilizados tubos de ensaio de vidro de 10 mL, com a adição de 20 mg de partículas de microplásticos (PET, PE e PVC) e 5 mL de uma solução de pesticida (azoxistrobina, tebuconazol e trifloxistrobina) de concentração 80 ppb preparada com água ultrapura. Os tubos foram colocados sob agitação em um roto torque e coletados após 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72, e 96 horas. As amostras foram filtradas com filtro de seringa de PTFE hidrofóbico 0,22 µm e analisadas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS). A cinética foi ajustada aos modelos matemáticos pseudo-primeira-ordem (PPO) e pseudo-segunda-ordem (PSO).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização dos microplásticos

Após a obtenção dos espectros de cada polímero (Figura 1), suas bandas foram atribuídas com base no artigo de JUNG, e colaboradores (2018)^[10], apresentadas na Tabela 1.

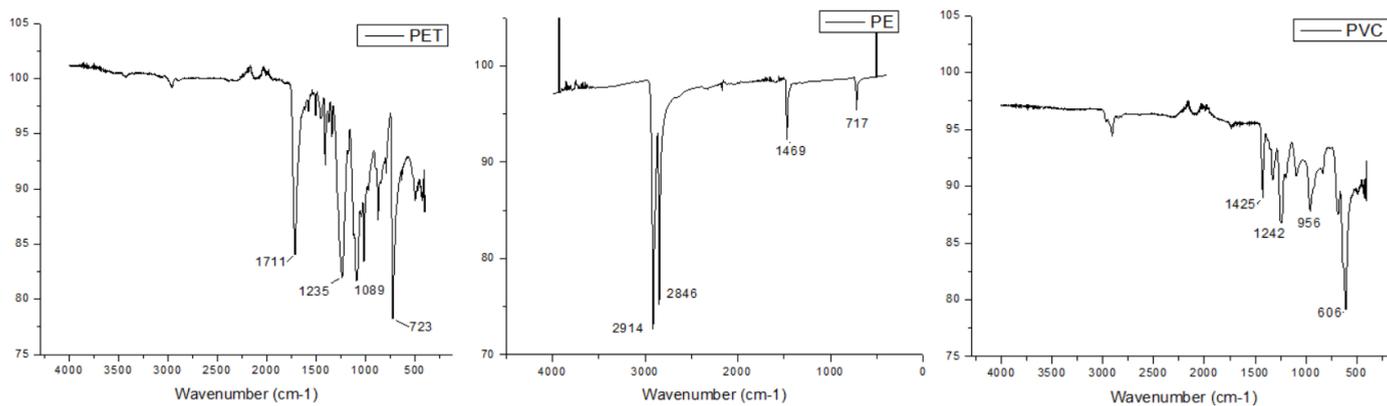
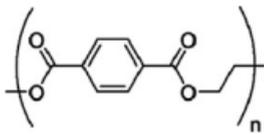
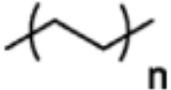
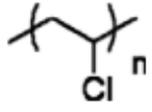


Figura 1: Espectros de ATR-FTIR dos microplásticos PET, PE e PVC

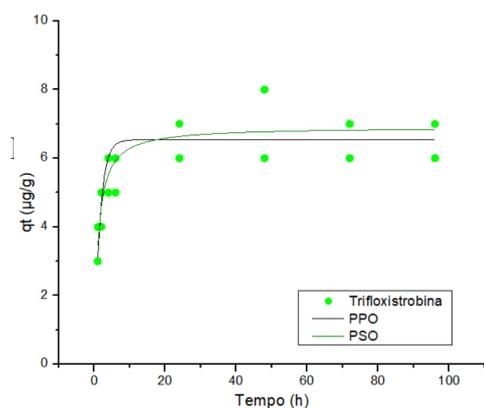
Tabela 1: Características estruturais e atribuição de bandas para os três polímeros estudados neste trabalho

Polímero	Estrutura molecular	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
PET		1711	Estiramento de C=O
		1235	Estiramento de C-O
		1089	Estiramento de C-O
		723	C-H aromático
PE		2914	Estiramento de C-H
		2846	Estiramento de C-H
		1469	Desdobramento de CH ₂
PVC		717	CH ₂
		1425	Desdobramento de CH ₂
		1242	Desdobramento de C-H
		956	CH ₂
		606	Estiramento de C-Cl

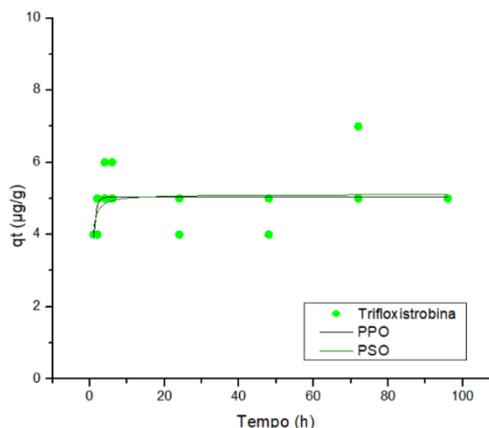
3.2. Ensaios de cinética

A quantidade de cada pesticida sorvida pelos microplásticos (qt) como uma função de seus tempos de contato é mostrada na Figura 2. Devido à baixa sorção de azoxistrobina e tebuconazol em PET e PVC, estes valores não foram ajustados aos modelos cinéticos.

PET:



PVC:



PE:

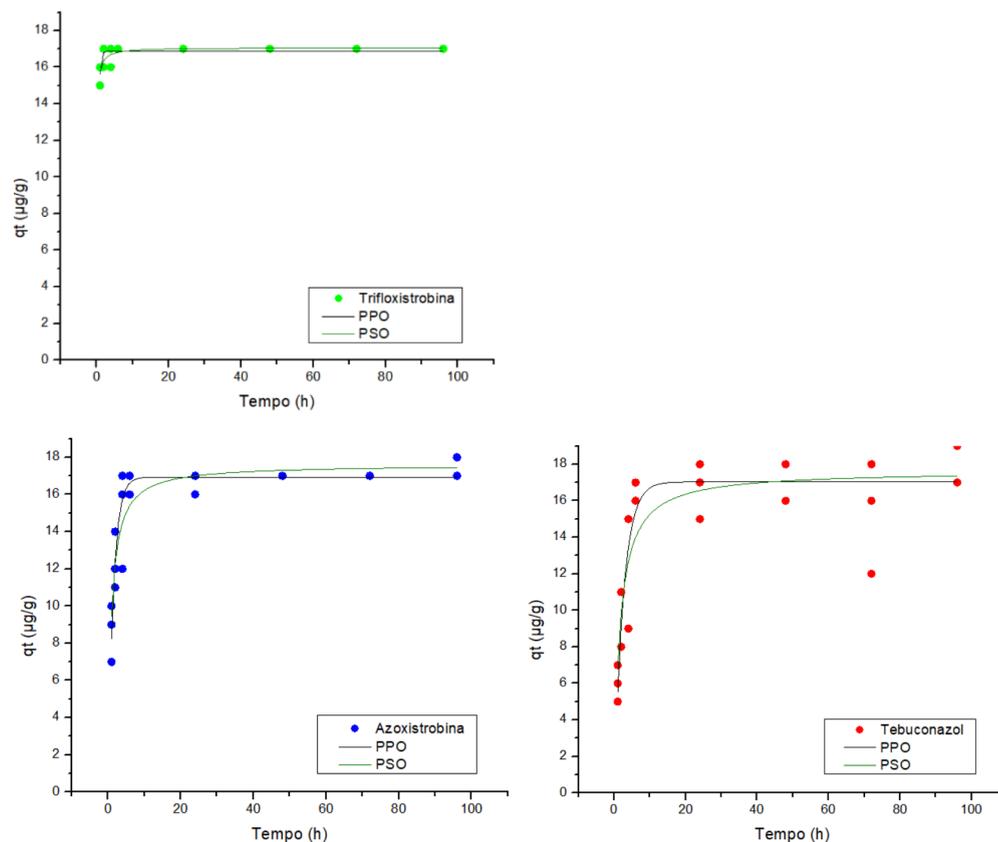


Figura 2: Modelos de cinética de primeira e segunda ordens ajustados para a interação da (i) trifloxistrobina com os polímeros PET, PVC e PE; (ii) azoxistrobina e tebuconazol com o PE.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste para modelos de cinética apresentados na Figura 2

MP	Pesticida	Pseudo Primeira Ordem (PPO)				Pseudo Segunda Ordem (PSO)			
		k_1	q_e	R^2	χ^2	k_2	q_e	R^2	χ^2
PET	Trifloxistrobina	1,53284	5,04133	0,19673	0,44093	0,93029	5,11256	0,13369	0,47553
	Azoxistrobina	0,66415	16,9332	0,97248	0,25506	0,06595	17,6072	0,8414	1,54349
PE	Tebuconazol	0,3923	17,037	0,94102	1,14583	0,0361	17,642	0,77934	4,29653
	Trifloxistrobina	2,57743	16,8806	0,55354	0,13507	0,6668	17,0633	0,6815	0,09636
PVC	Trifloxistrobina	0,64753	6,53572	0,41321	1,46272	0,1457	6,91147	0,50848	1,22523

Em geral, observou-se que a sorção dos compostos se estabilizou após um período de aproximadamente 24 horas, indicando um processo de equilíbrio entre os microplásticos e os pesticidas.

O modelo mais adequado para cada processo de sorção foi selecionado de acordo com o maior valor do coeficiente de determinação (R^2) e menor valor do chi-quadrado (χ^2). Dessa maneira, a sorção de trifloxistrobina em PE e PVC tem um melhor ajuste para o modelo PSO, enquanto os demais processos de sorção se enquadram melhor a PPO.

O modelo PPO descreve um processo de fisissorção, considerando a velocidade de sorção proporcional ao número de sítios livres. Já PSO descreve um processo de quimissorção, assumindo que o processo de sorção é dependente das interações físico-químicas entre o pesticida e o microplástico.^[11]

Dentre os processos que se ajustam melhor ao modelo PPO, a trifloxistrobina em PET apresentou a maior velocidade de sorção, dado o maior valor de k_1 (1,53284 $\mu\text{g/g}$). O mesmo pode ser observado para trifloxistrobina em PE, em que o valor de k_2 foi igual a 0,6668 $\mu\text{g/g}$, indicando que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente do que em PVC.

4. CONCLUSÃO

Os ensaios de cinética permitiram a observação do equilíbrio de sorção, que foi atingido em aproximadamente 24 horas, sendo os maiores valores de q_t obtidos em microplástico de PE. Os modelos matemáticos foram úteis para descrever mais detalhadamente os processos de sorção, permitindo a classificação em fisissorção e quimissorção e a velocidade para atingir o equilíbrio.

5. REFERÊNCIAS

- [1] GARCÍA-GÓMEZ, C.; GORTÁRES-MOROYOQUI, P.; DROGUI, Patrick. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. **Química Viva**, v. 10, n. 2, p. 96-105, 2011.
- [2] MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- [3] MONTAGNER, Cassiana C. et al. Microplásticos: Ocorrência Ambiental e Desafios Analíticos. **Química Nova**, v. 44, p. 1328-1352, 2021.
- [4] TANG, Wenhao et al. The removal of microplastics from water by coagulation: A comprehensive review. **Science of The Total Environment**, v. 851, p. 158224, 2022.
- [5] IBAMA. PERFIL AMBIENTAL AZOXISTROBINA CAS 131860-33-8. 2019.
- [6] IBAMA. PERFIL AMBIENTAL TRIFLOXISTROBINA CAS 141517-21-7. 2019.
- [7] Liu L, Jiang C, Wu ZQ, Gong YX, Wang GX. Toxic effects of three strobilurins (trifloxystrobin, azoxystrobin and kresoxim-methyl) on mRNA expression and antioxidant enzymes in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) juveniles. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2013 Dec;98:297-302. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.10.011. PMID: 24210350.
- [8] IBAMA. PERFIL AMBIENTAL TEBUCONAZOL CAS 107534-96-3. 2020.
- [9] FREITAS, Renata MP et al. Tebuconazole-induced toxicity and the protective effect of *Ficus carica* extract in Neotropical fruit-eating bats. **Chemosphere**, v. 275, p. 129985, 2021.
- [10] JUNG, Melissa R. et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine pollution bulletin**, v. 127, p. 704-716, 2018.
- [11] BASTOS, Andréa de Castro. Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1, 3, 4-tiadiazol-2-tiol. 2015.