

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DE ADITIVOS QUÍMICOS DE MICROPLÁSTICOS NA MATRIZ AQUÁTICA

Palavras-Chave: PLASTIFICANTES, CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA, GC-MS

Autores(as):

Vitor Assis Machado Martins, FT-UNICAMP
Dr^(a). Glauca Peregrina Olivatto (coorientador(a)), FT - UNICAMP
Dr^(a). Joyce Cristale (orientador(a)), CPQBA-UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Nas últimas décadas os microplásticos (MPs) têm se tornado contaminantes de preocupação emergente pela comunidade científica devido a sua onipresença nos ecossistemas aquáticos. Originados da fragmentação de plásticos maiores, ou produzidos intencionalmente em tamanhos menores, essas partículas de polímeros sintéticos não apenas apresentam riscos físicos para a biota que as ingerem acidentalmente, mas também funcionam como vetores de compostos químicos, os quais são adicionadas intencionalmente como aditivos plastificantes durante a fabricação do material plástico para aprimorar algumas de suas propriedades. Alguns exemplos são os compostos ftalatos e os ésteres de fosfatos, que são amplamente utilizados como plastificantes e retardantes de chama, respectivamente. Não sendo estes compostos ligados quimicamente aos polímeros, são facilmente lixiviados da superfície dos MPs para o sistema aquático, o que pode prejudicar a qualidade ambiental desses ecossistemas e provocar impactos biológicos negativos para a biota. (Olivatto et al., 2024)

Diante desse cenário esse projeto de pesquisa teve como objetivo investigar a lixiviação desses aditivos químicos (7 ftalatos e 9 esteres de fosfato) dos MPs no ambiente aquático, por meio de experimentos em batelada em condições simuladas, com o intuito de elucidar o aporte dessa classe de contaminantes no ambiente aquático devido às práticas inadequadas de descarte de MPs nesses ambientes.

METODOLOGIA:

1. Preparo das amostras de MPs

Para o preparo das amostras de MPs, foram selecionados diferentes materiais plásticos de uso cotidiano, que primeiramente foram cortados em pedaços menores e posteriormente triturados em liquidificador industrial com gelo seco, sendo feito assim um mix de plásticos. Os materiais utilizados estão descritos na tabela 1.



Figura 1 - microplásticos após trituração

Os tamanhos após trituração ficaram na faixa de 150µm a 5mm e então foram separados em duas faixas de tamanho, a dos MPs menores (de 150µm a 2mm) e os maiores (de 2mm a 5mm).

Imagem	Materiais	Polímeros
	Sacolas plásticas, sacos de lixo, embalagens de alimentos, cosméticos e produtos de limpeza	Polietileno de alta densidade (HDPE) e Polietileno de baixa densidade (LDPE)
	Tampas de garrafas, rótulos de embalagens e embalagens de alimentos	Polipropileno (PP)
	Embalagens de líquidos e produtos de limpeza	Polietileno tereftalato (PET)

Tabela 1 - Materiais utilizados para o mix de MPs

2. Experimento de lixiviação

Para simular a lixiviação dos aditivos plásticos no ambiente aquático, foi preparado um experimento de lixiviação considerando dois tratamentos em triplicata: i) MPs na escala de tamanho $\geq 150 \mu\text{m} \leq 2000 \mu\text{m}$, e ii) MPs na escala de tamanho $\geq 2000 \mu\text{m} \leq 5000 \mu\text{m}$. Foram consideradas as proporções 300 mg de MPs por frasco shot de vidro (250 mL) em 100 mL de água ultrapura (Milli-Q), ou seja, na concentração de 3g/L, além da duplicata dos frascos de controle que continham somente água Milli-Q. As amostras ficaram dispostas sob a mesa agitadora a uma rotação de 200rpm, a temperatura controlada de 20°C e, para evitar a fotodegradação dos aditivos químicos de interesse, na ausência de luz. O experimento foi conduzido por 21 dias.



Figura 2 - amostras sob a mesa agitadora

2.1 Preparo das amostras por extração em fase sólida (SPE) e microextração líquida-líquida (DLLME)

Para o preparo das amostras para extração dos aditivos químicos, foram testados dois métodos distintos, sendo o primeiro a extração por fase sólida (SPE), utilizando cartuchos Oasis HLB (60 mg, 3ml, Waters). Para iniciar, as peças do sistema (manifold e linhas de teflon) foram enxaguadas com água Milli-Q e depois com acetona. A seguir foi feito o condicionamento do cartucho com hexano, diclorometano, metanol e água Milli-Q. A seguir a amostra foi percolada através do cartucho SPE e, após essa etapa, foi efetuada a secagem do cartucho por pressão reduzida utilizando uma bomba de vácuo durante 30 minutos.



Figura 3- Sistema SPE

Em seguida, foram colocados os solventes de eluição, que nesse caso foram utilizados hexano-acetona e hexano-diclorometano, ambas na proporção 1:1, sendo adicionados 3ml em cada, que era o volume do cartucho. Após a eluição, os tubos contendo os extratos foram levados à evaporação utilizando fluxo de nitrogênio no N-Evaporador, e quando secos foi adicionado 500µl de acetona em cada tubo e agitado no vórtex.

O segundo método de extração que foi testado foi a (DLLME). Para esse método foi utilizado um tubo de centrífuga de vidro com fundo côncavo e tampa, 8ml de amostra, 2g de NaCl, mix de solventes de acetonitrila e diclorometano na proporção 2/3. Após a injeção do mix de solventes, os frascos foram agitados manualmente por 2 minutos e então foram colocados na centrífuga a 2500rpm por 5 minutos. Depois da centrifugação o solvente extrator (diclorometano) se depositou no fundo dos tubos, onde os aditivos estariam concentrados, e a fase orgânica (diclorometano) foi retirada utilizando uma seringa de vidro de 100 µl e transferida a um vial de cromatografia contendo um *insert*.

Todas as vidrarias utilizadas no experimento foram mufladas ou ambientadas previamente com acetona grau HPLC.

2. Determinação dos aditivos químicos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria

de massas (GC-MS)

Para a identificação e quantificação dos analitos de interesse nas amostras de água após o processo de lixiviação foi utilizado o método de cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas (GC-MS), utilizando uma coluna HP5-MS (30m x 0.25 mm x 0.25µm). Hélio foi utilizado como gás de arraste. Os compostos estudados estão apresentados na Tabela 2.

Ftalatos		Esteres de organofosfato	
Composto	Sigla	Composto	Sigla
Dimetil ftalado	DMP	Tris(2-cloroetil) fosfato	TCEP
Dietil ftalato	DEP	Tris(2-cloroisopropil) fosfato	TCIPP
Di-iso-butil ftalato	DIBP	Tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfato	TDCIPP
Di-n-butil ftalato	DNBP	Tris(2-butoxi)etil fosfato	TBOEP
Butil benzil ftalato	BBzP	Tris(2-etilhexil) fosfato	TEHP
Di-2-etilhexil ftalato	DEHP	Tributil fosfato	TNBP
Di(n-octil) ftalato	DOP	Tri-iso-butil fosfato	TIBP
		Trifenil fosfato	TPHP
		Tris(metilfenil) fosfato	TMPP

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O pré-teste da eficiência dos métodos de extração por fase sólida (SPE) e a micro extração líquido-líquido dispersiva (DLLME) foram analisados a partir da triplicata de amostras controles e amostras fortificadas, sendo que o método DLLME se demonstrou o mais eficiente devido a possibilidade de analisar um número maior de aditivos químicos (n=12) quando comparado ao método SPE (n=11). Além disso a faixa de recuperação do método ficou entre 75,83 a 130,05%, com exceção de um composto que apresentou recuperação 155,61%, enquanto a faixa de recuperação dos compostos que foram extraídos por SPE foi de 54,08 a 146,18 %. Além disso, os valores de desvio padrão relativo utilizando DLLME foram considerados adequados para todos os compostos (< 12%).

Portanto, o método de extração por DLLME foi o que apresentou os melhores resultados, sendo este o escolhido para o preparo das amostras para determinação dos compostos alvo por GC-MS após o processo de lixiviação. Os resultados preliminares das amostras de água que receberam os aditivos químicos lixiviados das partículas de MPs, após a exposição por 21 dias, demonstraram que foi possível observar a lixiviação de aditivos químicos (DMP, DEP, DNBP, TNBP e TCIPP) em ambas as faixas de tamanho testadas. Contudo, mais experimentos são necessários para avaliar a influência do tamanho do microplástico e do tipo de polímero na lixiviação de aditivos químicos. Os resultados desse estudo demonstram que o descarte de MPs no ambiente aquático contribui para o aporte de aditivos plásticos nesses ambientes. Dessa forma, mais estudos são necessários para compreender com mais detalhes sobre o impacto desses processos para qualidade hídrica desses ecossistemas.

CONCLUSÕES:

O presente estudo buscou avaliar a lixiviação de aditivos químicos presentes em microplásticos

no ambiente aquático, com foco na eficiência de diferentes métodos de extração e também na diferença entre os dois principais parâmetros do experimento, o método de extração para preparo das amostras e o tamanho dos MPs. Das técnicas testadas, a DLLME foi a que apresentou melhor eficiência, apresentando melhor precisão e exatidão para a análise dos aditivos plásticos do que o método de extração SPE.. Por fim, a identificação de aditivos plásticos lixiviados de materiais plásticos empregados no experimento alerta sobre a preocupação do descarte inadequado desses materiais na qualidade ambiental dos cursos hídricos.

BIBLIOGRAFIA

Olivatto, G. P., Ando, R. A., Fernandes, R. F., Lourenço, A. L. A., de Souza, A. J., & Tornisielo, V. L. (2024). **Temporal and spatial distribution of microplastics in the freshwater Atibaia river basin, Campinas-SP, Brazil.** *Heliyon*, 10(23).

ZAKHARKIV, Igor. et al. **Determination of Phthalate Esters in Water and Liquid Pharmaceutical Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) and Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID).** Kyev, Analytical Letters, 2020

PALUSSELI, Andrea. et al. **Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater.** *Environmental Science & Technology*, v. 53, p. 166-175, 2018

CAO, Yaru. et al. **Microplastics: A major source of phthalate esters in aquatic environments.** Hong Kong, *Journal of Hazardous Materials*, v. 432, 2022

HENKEL, Charlotte. et al. **Polyvinyl Chloride Microplastics Leach Phthalates into the Aquatic Environment over Decades.** *Environmental Science & Technology*, v.56, p. 14507-14516, 2022

TUNGFUNG, Lok. et al. **Plasticizers released from PVC microplastics in aquaculture environments: leaching behaviors and ecological implications.** *Journal of Oceanology and Limnology*, v. 43, p. 633-643, 2025

CAPOLUPO, Marco. et al **Chemical composition and ecotoxicity of plastic and car tire rubber leachates to aquatic organisms.** *Water Research*, v. 169, 2020

FAUVELLE, Vincent. et al. **Organic additive release from plastic to seawater is lower under deep-sea conditions.** *Nature communications*, v.12, 2021

SORENSEN, Lisbet. et al. **Towards realism in hazard assessment of plastic and rubber leachates Methodological considerations.** *Journal of Hazardous Materials*, 2024