



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3ºAndar, Fone (11) 3356-7617

[iniciacao@ufabc.edu.br](mailto:iniciacao@ufabc.edu.br)

Projeto de Iniciação Científica submetido para  
avaliação no Edital 04/2022.

**Título do projeto:** Avaliação de meios de despolimerização para a determinação de microplásticos em amostras ambientais e de alimentos.

**Palavras-chave do projeto:** águas naturais, microplásticos, despolimerização, degradação.

**Área do conhecimento do projeto:** Química/Química Analítica

## SUMÁRIO

RESUMO .....	2
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	3
2 OBJETIVO .....	6
3 PARTE EXPERIMENTAL .....	6
3.1 Equipamentos e acessórios .....	6
3.2 Plano de trabalho .....	7
4 CRONOGRAMA .....	10
5 REFERÊNCIAS .....	11

## RESUMO

Os plásticos possuem um longo tempo de vida e o aumento no consumo deste material, bem como o seu descarte irregular, vem gerando um grave impacto ao meio ambiente. Por isso, entender o comportamento deste material no ambiente e os impactos que a sua degradação gera para o ecossistema é muito importante para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis. Os plásticos descartados no meio ambiente podem ser fragmentados pelo efeito de luz solar, mecanicamente ou por ação de micro-organismos, diminuindo o tamanho desses materiais para partículas com diâmetro  $< 5$  mm e gerando os denominados microplásticos (MPs). Este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação de polietileno tereftalato (PET) oriundo de águas naturais e alimentos visando à identificação e quantificação desse polímero. O preparo de amostras para isolamento de MPs será avaliado visando à identificação de PET através de compostos de degradação gerados via decomposição por processos oxidativos avançados. Serão realizadas otimizações através dos métodos univariado ou multivariado, visando máxima sensibilidade, precisão e frequência analítica, bem como mínimo consumo de reagentes e geração de resíduos.

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção de plásticos teve um aumento significativo nas últimas décadas. O primeiro registro da sua síntese data do início do século XX [1]. A substituição de materiais como vidros, metais e madeiras pelos plásticos gerou grandes avanços em diversas áreas, incluindo a hospitalar. Entretanto, o aumento dos resíduos gerados por este material é um agravante ambiental e socioeconômico [1]. Apesar de ser reciclável, estima-se que somente 1 % do material plástico pós-consumo tem esse destino [2]. Uma alternativa para a diminuição da contaminação ambiental é a produção de plásticos biodegradáveis, porém, sua baixa produtividade atualmente se deve à inviabilidade econômica [2].

Os microplásticos (MPs), segundo a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), são materiais sintéticos poliméricos de tamanho inferior a 5 mm [3]. Os MPs primários são produzidos em escala microscópica e os secundários são derivados da fragmentação de plásticos maiores [4]. Eventualmente, nanoplásticos, que apresentam tamanho de partícula entre 1 e 100 nm [4] também podem ser formados pela fragmentação, o que torna importante o monitoramento de MPs em amostras ambientais, pois a ingestão e a inalação deste material podem causar doenças respiratórias e cardiovasculares [5]. Além disso, os MPs se acumulam em animais aquáticos, como peixes, possibilitando a ingestão de plásticos pelos humanos de forma indireta devido ao consumo de frutos do mar.

A degradação dos MPs no ambiente ocorre por processos abióticos e bióticos, de forma simultânea ou sequencial. Porém, esses mecanismos não dependem apenas das configurações ambientais, mas também das características físicas e químicas dos materiais poliméricos. Os poliuretanos (PU) são mais facilmente biodegradados devido à afinidade com constituintes dos sistemas vivos [6]. Os plásticos com unidades repetitivas regulares e curtas com altas simetrias, como polipropileno (PP), polietileno (PE) e polietileno tereftalato (PET), muitas vezes limitam a acessibilidade das enzimas e são menos predispostos à ação dessas biomoléculas [6]. Portanto,

esses polímeros são mais suscetíveis às degradações promovidas por radiação ultravioleta (UV), por exemplo.

Atualmente, existem diversas técnicas que podem ser empregadas para a degradação de MPs. As mais utilizadas são por vias de hidrólise alcalina ou ácida, metanólica ou etanólica [7] assistida por radiação UV ou por altas temperaturas [7]. O uso das micro-ondas diminui o tempo do processo devido ao rápido aquecimento para promover as reações químicas [8]. Essa última estratégia foi utilizada para despolimerizar PET empregando reações com reagentes como o etilenoglicol, o metanol e a etanolamina.[9]

As degradações fotoquímicas são processos de baixo custo e ambientalmente amigáveis que exigem condições químicas moderadas, o que torna os digeridos mais compatíveis com a maioria dos métodos analíticos. Adicionalmente, a geração de resíduos altamente ácidos é minimizada. A produção de radicais durante a irradiação UV utilizando diferentes reagentes torna essa estratégia versátil, permitindo explorar foto-oxidações e foto-reduções [10]. Sendo assim, esta é uma alternativa interessante para a degradação de plásticos porque possibilita o controle de alguns parâmetros para gerar produtos diferentes a partir da despolimerização.

A inspeção visual das partículas dos MPs é necessária após a coleta e tratamento de amostras ambientais. Após a identificação aparente (visual), as amostras são analisadas por microscopia óptica para identificar MPs com partículas de tamanhos inferiores a 300  $\mu\text{m}$ . Nesses casos, os fragmentos maiores são manualmente separados com uma pinça e avaliados visualmente quanto à morfologia. Os fragmentos menores são caracterizados por microscopia óptica utilizando diferentes lentes objetivas para avaliar as características morfológicas.[11].

Para a identificação e determinação de MPs, algumas técnicas analíticas foram exploradas na literatura, tais como a Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que por meio da interação do polímero com a radiação eletromagnética na

região do IR (comprimentos de onda entre 780 nm e 50  $\mu$ m) obtém-se espectros de absorção com bandas características de alguns grupos que constituem o polímero e seus produtos de degradação, auxiliando na caracterização do material [12]. Porém, a aplicação de métodos baseados em FTIR depende da interpretação minuciosa dos resultados porque a presença de concomitantes pode interferir devido às sobreposições de bandas [13].

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para confirmar a presença de MPs em amostras ambientais e biológicas. A principal limitação dessa técnica é a dificuldade para detectar partículas menores que 20  $\mu$ m, sendo os plásticos com essa dimensão os mais problemáticos por serem mais facilmente absorvidos pelos organismos. Além disso, o tamanho de partícula pode afetar as propriedades dos MPs, o que dificulta o desenvolvimento de procedimentos analíticos baseados na espectroscopia Raman, por exemplo, devido à fluorescência dos polímeros [13,14].

Os métodos baseados na cromatografia líquida com detecção por absorção molecular no UV (LC-UV) também foi empregada para a determinação de MPs. Além da robustez, a preparação das amostras não requer reagentes de alta toxicidade [15]. Apesar disso, normalmente são necessários vários padrões dos compostos de degradação para confirmação da identidade do plástico. Alternativamente, a detecção pode ser realizada por um espectrômetro de massas, porém isso aumenta muito o custo das análises [15].

Neste projeto, será avaliada a despolimerização de MPs e utilização de seus produtos de degradação para a identificação e quantificação desses polímeros em amostras ambientais e alimentos. Estratégias combinadas de degradação serão avaliadas visando à obtenção de produtos detectáveis por técnicas espectroanalíticas, como a fotometria e a fluorimetria. Dessa forma, espera-se simplificar a identificação e a quantificação de plásticos mesmo com tamanhos de partícula muito pequenos.

## **2 OBJETIVO**

O objetivo desse projeto é avaliar a despolimerização de plásticos visando à determinação espectrofotométrica ou fluorimétrica de MPs em águas naturais e alimentos com base nos produtos de degradação.

## **3 PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 Equipamentos e acessórios**

Os equipamentos e acessórios necessários à execução deste projeto foram adquiridos com recursos concedidos em projetos de auxílio à pesquisa financiados pela FAPESP.

Será construído um fotorreator para a degradação de polímero composto por uma lâmpada germicida de 13 W (PHILIPS TUV PL-S) com alta intensidade de emissão em 254 nm. Um tubo de PTFE será enrolado no bulbo da lâmpada para maximizar a irradiação da zona de amostra. A recirculação da amostra será feita por uma bomba peristáltica de oito canais (Ismatec), tubos de Tygon® R-3607 (1,02 mm d.i.) e de PTFE (0,76 mm d.i.). Para melhorar o desempenho e simplificar o gerenciamento de soluções, válvulas e microbombas solenoide poderão ser empregadas no processo.

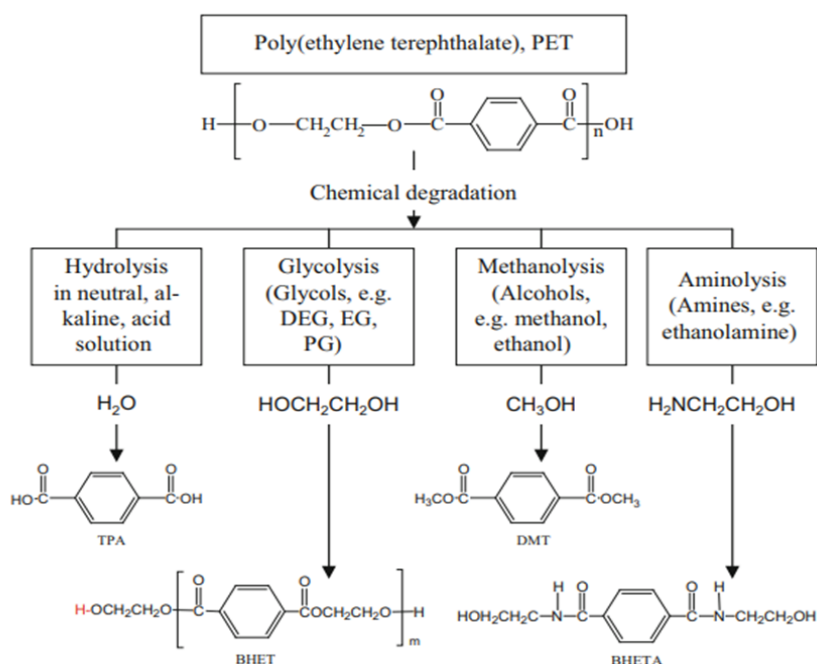
Para a medida dos sinais, será empregado um espectrofotômetro modular composto por cabos de fibra óptica, um suporte com cubeta de fluxo de 1,0 cm (Helma) e um espectrômetro multicanal do tipo CCD (Charge-coupled devices, Ocean Optics), que será diretamente adaptado ao microcomputador através de uma das portas USB, permitindo medidas entre 200 e 800 nm. O mesmo equipamento também permite a obtenção de espectros de fluorescência molecular (utilizando uma fonte de xenônio e cubeta de fluorescência) que serão utilizados durante os estudos.

Um sistema de separação cromatográfica também poderá ser utilizado para a obtenção dos perfis de separação dos produtos de degradação. A seleção da coluna cromatográfica será feita de acordo com a resposta de resolução entre os analitos, portanto diferentes colunas deverão ser estudadas nesse caso.

### 3.2 Plano de trabalho

Na literatura, foram propostas diversas vias de despolimerização de plásticos para a obtenção de seus produtos de degradação. Inicialmente, as vias de degradação do polietileno tereftalato (PET) serão estudadas [7] (Figura 1). Inicialmente, o(s) produto(s) de degradação serão analisados por fluorimetria.

**Figura 1.** Vias para a degradação química do PET. Produtos obtidos: TPA – ácido tereftálico, BHET - bis(hidroxialquil) tereftalato, DMT – Dimetil tereftálico e BHETA - bis(2-hidroxietil) tereftalamida.



**FONTE:** Adaptado da Referência [7].

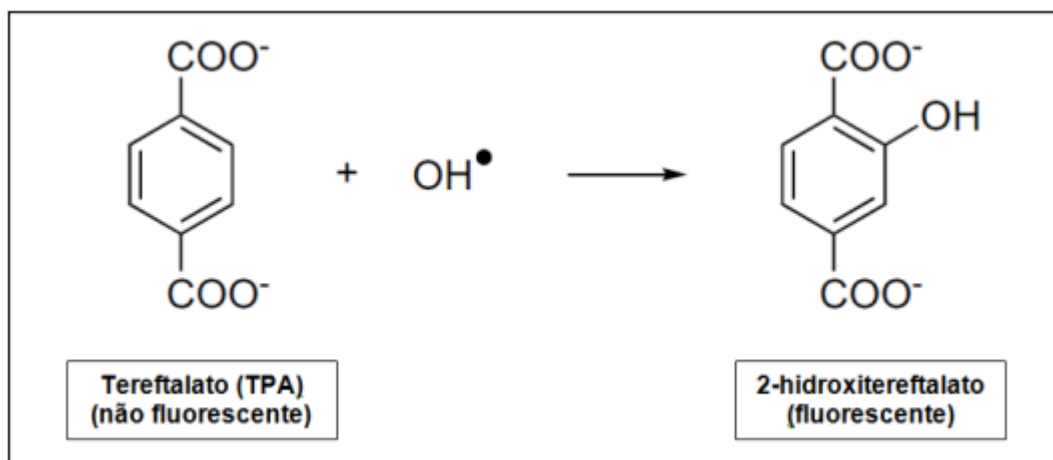
Estudos preliminares para a degradação do PET serão realizados. O preparo de amostras será explorado em batelada e em fluxo utilizando, por exemplo, foto-oxidação ou decomposição assistida por micro-ondas para eliminar a matéria orgânica. Esse preparo é normalmente



utilizado para a determinação de MPs por diferentes métodos analíticos. Durante esse processo, normalmente os produtos de degradação dos MPs não são observados, entretanto, o preparo de amostras poderá ser otimizado para degradar parte do material plástico, o que permitirá a sua quantificação através de algum produto de degradação, considerando a mineralização da fração orgânica das amostras. Alternativamente, duas etapas poderão ser aplicadas, sendo uma com condições que permitam a degradação da matéria orgânica e outra mais agressiva para a decomposição do PET. As fotodecomposições com concentrações mais altas de reagentes, tempos mais longos de exposição, combinação de agentes auxiliares geradores de radicais e com aquecimento serão exploradas para promover reações químicas. Após esse tratamento, a solução obtida conterá compostos químicos que indicarão a presença de PET, incluindo aquele(s) que pode(m) ser determinados(s) por técnicas de absorção ou emissão molecular após derivatização química. Futuramente, o mesmo processo poderá ser aplicado a diferentes materiais plásticos.

Um dos produtos de degradação do PET é o ácido tereftálico (ácido 1,4-benzoldicarboxílico) [17]. Na presença de radicais hidroxila, há formação do 2-hidroxitereftalato (Figura 2), que é um composto fluorescente com emissão na região UV [16]. Esse produto é o único isômero formado, uma vez que a molécula de tereftalato é simétrica em relação ao anel de hidroxilação. A determinação seletiva desse produto será monitorada por fluorimetria através da complexação com íons Cr(III), gerando um composto com máximos de excitação e de emissão em 309 e 412 nm. Dessa forma, serão minimizadas as interferências devidas à presença de concomitantes com bandas de absorção no UV.

**Figura 2.** Hidroxilação do ácido tereftálico (TPA) pelo radical hidroxila produzindo 2-hidroxitereftalato.



**FONTE:** Adaptado da Referência [16]

Os estudos de degradação permitirão o desenvolvimento de um procedimento analítico para identificação e quantificação de PET em águas naturais e alimentos. Esse processo permitirá a identificação desse polímero mesmo com tamanhos de partícula muito reduzidos, o que normalmente dificulta a sua determinação por métodos baseados em espectroscopia Raman e microscopia, por exemplo. A degradação e a determinação serão otimizadas pelo método univariado ou multivariado. Serão avaliados os principais parâmetros para a despolimerização, tais como tipo e concentração de reagentes (*e.g.*  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), tempo de irradiação, temperatura, uso de micro-ondas e pH, visando maximizar a eficiência de degradação e a frequência analítica e minimizar o consumo de solventes e a geração de resíduos. Essa etapa será preferencialmente desenvolvida em fluxo devido às vantagens relacionadas aos processos de fotoconversão realizados em linha [18]. Essa degradação também será avaliada na presença de matéria orgânica para avaliar a possibilidade do preparo de amostras em uma etapa.

As características do procedimento serão comparadas com aquelas obtidas na presença de diferentes tipos de polímeros, além do PET, avaliando a resposta do analito na presença de espécies concomitantes e a interferência de matéria orgânica, como ésteres e aldeídos.

Adicionalmente, estudos de adição e recuperação e análise de amostras pelos procedimentos desenvolvido e de referência [19] serão realizados para avaliar a exatidão do procedimento.

Além da avaliação da determinação direta, separações cromatográficas poderão ser utilizadas para a determinação dos produtos de degradação do PET. As condições do sistema previamente utilizadas para esse fim foram propostas anteriormente com uma coluna de fase reversa, com dimensões de 100 mm  $\times$  2,1 mm, tamanho de partícula 2,6  $\mu$ m, em forno a 35°C, volume de injeção de 50  $\mu$ L e fluxo do eluente de 200  $\mu$ L min<sup>-1</sup>. As fases móveis foram água ultrapura com 1% de ácido acético (Solvente A) e 1/1 v/v metanol/acetonitrila (Solvente B). A detecção foi realizada no UV (240 nm) [15]. Os perfis cromatográficos dos produtos, inclusive com possíveis derivações pós-coluna [16], fornecerão uma “impressão digital” a partir do perfil que poderá ser atribuída a esse polímero. A mesma estratégia poderá ser aplicada a outros polímeros visando à identificação rápida de mais de um tipo de MP nas amostras.

Para tornar o procedimento proposto ambientalmente amigável, será avaliada a reciclagem dos íons Cr(III) nos resíduos a partir de degradações da matéria orgânica ou formação de complexos mais estáveis com esse íon metálico e posterior remoção através de adsorção em fase sólida. A dessorção do Cr(III) permitirá o reaproveitamento como reagente para fins de pesquisa ou didáticos, a depender da eficiência do tratamento.

#### **4 CRONOGRAMA**

O projeto será desenvolvido e concluído em 12 meses. As principais etapas a serem desenvolvidas e seus respectivos planos de execução constam na tabela 1.

Tabela 1: Etapas de desenvolvimento do projeto e cronograma de execução

Etapa	Quadrimestre		
	1º	2º	3º
Levantamento bibliográfico	XXXX	XXXX	XXXX
Estudos preliminares das reações para determinação de ácido tereftálico e para despolimerização do PET	XX		
Otimização da determinação de ácido tereftálico e obtenção de características analíticas	XX		
Otimização das etapas de degradação do PET		XXX	
Avaliação da presença de compostos potencialmente interferentes		X	X
Análise de amostras pelos procedimentos proposto e de referência			XX
Redação de relatórios e artigos científicos		X	XX
Participação em encontros científicos			X

## 5 REFERÊNCIAS

- [1] DA RÓZ, A. L.; GIESSE, R. **O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis**. Revista Polímeros 13 (4), Dez 2003, <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000400003> (Acesso em 24/06)
- [2] OLIVATTO, G. P.; CARREIRA, R.; TORNISIELO, V. L.; MONTAGNER, C. C. **Microplásticos: Contaminantes de Preocupação Global no Antropoceno**. Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (6), 1968-1989.
- [3] ARTHUR, C.; BAKER, J. E.; BAMFORD, H. A.; **Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris**. 2008, September 9-11, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA.
- [4] SILVA, A. B.; BASTOS, A. S.; JUSTINO, C. I. L.; COSTA, J. P.; DUARTE, A. C.; SANTOS, T. A. P. R; **Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review**, Anal. Chim. Acta, vol. 1017, pp. 1–19, 2018.
- [5] PRATA, J. C. **Airborne microplastics: Consequences to human health?** Environmental Pollution 2018, 234, 115.
- [6] PARSOSN, J.; SAEZ, M.; DOLFING, J.; VOOGT, P; **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. Volume 196, vol. 227, pp. 1–53, 2008
- [7] ACHILIA, D. S. **Polymer Degradation Under Microwave Irradiation**. 2014. Adv Polym Sci. Springer International Publishing Switzerland. DOI: 10.1007/12\_2014\_292.
- [8] ZHANG, et al. **PET Depolymerization Catalyzed by Sulfates under Microwave Irradiation**. Advanced Materials Research Vols 550-553 (2012) pp 792-797.
- [9] SOUZA, L.; TORRES, M., C., M.; FILHO, A. C. R; **Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina**. Polímeros: Ciência e Tecnologia (2008), vol. 18, nº 4, p. 334-341.

- [10] ROCHA, D.L.; ROCHA, F.R.P.; **Photochemical micro-digestion in a multi-pumping flow system for phosphorus fractionation in cereals**. Microchem. J. 109 (2013) 139–144.
- [11] OLIVATTO, G.P.; MARTINS, M.C.T.; MONTAGNER, C.C.; HENRY, T.B.; **Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil**. Marine Pollution Bulletin, (2018), 139:157-162
- [12] FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M.; **Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura**. Revista Polímeros 24 (5), dez 2004. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1583>
- [13] RODRIGUES, A.G.; GALZERANI, J. C.; **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**. Rev. Bras. Ens. Física (2012) v.34, n 4, 4309.
- [14] MONTAGNER, et al. **Microplásticos: Ocorrência Ambiental e Desafios Analíticos**. Quimica Nova, Vol. 44, No. 10, 1328-1352, 2021.
- [15] MULLER, et al. **Microplastic analysis using chemical extraction followed by LC-UV analysis: a straightforward approach to determine PET content in environmental samples**. Environ Science Europe, 2020.
- [16] LOPES, ANA CAROLINA DE FREITAS. **Formação de radicais livres induzida por cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ )**. 2013, 139 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Nutrição Humana do Departamento de Nutrição da Universidade de Brasília. Disponível em: [https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13646/1/2013\\_AnaCarolinadeFreitasLopes.pdf](https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13646/1/2013_AnaCarolinadeFreitasLopes.pdf). Acesso em: 27/06/2022
- [17] Terephthalic acid, disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Terephthalic-acid>, Acesso em 27/06/2022
- [18] ROCHA, D.L.; KAMOGAWA, M. Y.; ROCHA, F.R.P.; **A critical review on photochemical conversions in flow analysis**, Analytica Chimica Acta, Volume 896, 2015, Pages 11-33.
- [19] KLEIN, S.; WORCH, E.; KNEPPER, T. **Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany**. Environmental Science & Technology, 2015, v 49, 6070–6076. DOI: 10.1021/acs.est.5b00492