

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

THAÍS BESSA DE OLIVEIRA COSTA

**FOTOENVELHECIMENTO ACELERADO DO MICROPLÁSTICO POLI
(TEREFTALATO DE ETILENO): PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS,
MORFOLÓGICAS E ADSORÇÃO DE PESTICIDA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2024

THAÍS BESSA DE OLIVEIRA COSTA

**FOTOENVELHECIMENTO ACELERADO DO MICROPLÁSTICO POLI
(TEREFTALATO DE ETILENO): PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS,
MORFOLÓGICAS E ADSORÇÃO DE PESTICIDA**

ACCELERATED PHOTOAGING OF MICROPLASTIC - POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE: PHYSICAL, CHEMICAL, MORPHOLOGICAL PROPERTIES AND
PESTICIDE ADSORPTION

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos e Biotecnológicos de Tratamento e Valorização de Resíduos.

Orientadora: Profa. Dra. Carla Bastos Vidal.

Coorientador: Prof. Dr. André Gadelha de Oliveira.

CURITIBA

2024



[ternacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original. É a licença mais flexível de todas as licenças disponíveis. É recomendada para maximizar a disseminação e uso dos materiais licenciados.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



THAIS BESSA DE OLIVEIRA COSTA

**FOTOENVELHECIMENTO ACELERADO DO MICROPLÁSTICO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO):
PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E ADSORÇÃO DE PESTICIDA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 01 de Abril de 2024

Dra. Carla Bastos Vidal, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Andre Gadelha De Oliveira, Doutorado - Universidade de Fortaleza (Unifor)

Dra. Lucia Regina Rocha Martins, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Rílvia Saraiva De Santiago Aguiar, Doutorado - Universidade Federal do Ceará (Ufc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 01/04/2024.

*Ao meu marido, minha filha, meus pais, meu irmão, amigos e professores,
que me apoiaram, incentivaram e encorajaram a não desistir nos momentos
mais difíceis, e hoje comemoram comigo mais uma conquista alcançada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado, principalmente à minha professora orientadora, Dra. Carla Bastos Vidal, pela orientação, encorajamento, paciência e apoio ao longo de todo o processo de pesquisa. Seus valiosos conselhos e críticas construtivas foram fundamentais para a conclusão deste trabalho, além de todo o carinho que teve comigo.

Agradeço também ao meu coorientador, Prof. Dr. André Gadelha, pelo auxílio nas análises de caracterização e todo o suporte que ele me deu nos laboratórios da UFC. Sua contribuição e apoio durante a pesquisa foram bem importantes.

Também quero agradecer aos membros da banca examinadora, Profa. Rílvia, Profa. Lúcia, por dedicarem seu tempo e esforço para avaliar este trabalho e por suas valiosas sugestões. Agradeço, também, ao professor que participou da banca examinadora da minha qualificação, Prof. Dr. Thomaz, que deu suas contribuições para a melhoria do trabalho.

Agradeço também a todos os professores do programa de pós-graduação, pelos conhecimentos transmitidos durante as aulas e seminários, que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Assim como aos alunos de Iniciação Científica da UTFPR, Kelven, Camila, Eric e Gabriela, que contribuíram bastante com o trabalho em laboratório e aos demais alunos os quais tive trocas de conhecimentos nos laboratórios e ambientes de estudo, Giuliana, Mayza e Juliene. Agradeço a Dra. Roberta Vasques, da Universidade Federal do Ceará (UFC), e ao laboratório de corrosão do departamento de engenharia metalúrgica pelo apoio na etapa de envelhecimento das microesferas de PET.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento para a realização do presente projeto e pela bolsa de estudos (processo n. 405456/2022-0).

Agradeço imensamente o apoio da minha família e dos amigos, por todo apoio e amor incondicional. Além de todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Com certeza, por menor que tenha sido, a ajuda e o apoio foram bastante relevantes para mim.

RESUMO

COSTA, Thaís Bessa de Oliveira. **Fotoenvelhecimento acelerado do microplástico poli (tereftalato de etileno): propriedades físicas, químicas, morfológicas e adsorção de pesticida.** 2024. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2024.

Os microplásticos (MP) presentes no ambiente tornam-se uma preocupação constante, visto que essas partículas plásticas podem promover uma série de impactos negativos sobre os ambientes, principalmente os aquáticos. Devido ao emaranhamento e à ingestão por animais marinhos, os microplásticos podem levar os animais aquáticos à morte, o que interfere na vida aquática e, consequentemente, na vida do ser humano. Além da mortalidade direta dos animais, os microplásticos podem estar dispersos no ambiente apresentando grande potencial em transportar contaminantes orgânicos e inorgânicos para as cadeias tróficas, devido sua capacidade adsorativa. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo principal investigar o efeito do fotoenvelhecimento do microplástico poli (tereftalato de etileno) (PET) em suas propriedades físicas, químicas e morfológicas, utilizando câmaras de envelhecimento acelerado com lâmpadas UV-B e correlacionar com a capacidade desses materiais em adsorver o agrotóxico clorpirifós. Amostras do microplástico PET foram fotoenvelhecidas em câmara contendo lâmpadas UV-B em diferentes tempos de exposição (1h, 4h, 6h e 8h). As características morfológicas, químicas e físicas dos materiais obtidos após a fotodegradação foram monitoradas e comparadas com o PET natural através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}) e Termogravimetria (TG). Também foram realizados o cálculo do Percentual de Cristalinidade (por meio dos dados de DRX) e Índice Carbonila (IC) (por meio dos dados de FTIR). As análises de MEV revelaram aumento de rugosidade e aparecimento de poros nos PETs envelhecidos nos tempos de 6 e 8h, o que comprova que os materiais apresentaram mudança morfológica após processo de fotoenvelhecimento. Não foi possível observar redução estatisticamente significativa do percentual de cristalinidade dos PETs fotodegradados quando comparados com o PET natural, entretanto, as análises de infravermelho (FTIR) revelaram bandas próximas ao número de onda 1720 cm^{-1} , que corresponde aos grupamentos carbonilas ($C=O$), mais intensas para os materiais fotoenvelhecidos, indicando que os materiais sofreram oxidação após irradiação UV-B. A partir do cálculo do Índice Carbonila foi possível observar aumento do IC ligado diretamente ao aumento da exposição à radiação UV-B. A termogravimetria mostrou que o PET natural e o PET-1h tiveram termogramas similares com apenas uma etapa de degradação e os demais PETs envelhecidos 4h, 6h e 8h apresentaram um segundo pico de degradação, porém de pequena intensidade, o que indica que não houve alteração significativa na estabilidade térmica dos materiais, após processo de fotoenvelhecimento. Os valores de pH_{PCZ} reduziram após a fotodegradação, provavelmente devido ao incremento dos grupamentos contendo oxigênio, resultantes da foto oxidação UV-B. As análises de adsorção revelaram aumento estatisticamente significativo na capacidade de adsorção para todos os PETs envelhecidos quando comparados com o PET natural com capacidades de adsorção de 1,31; 1,48; 1,58; 1,51 e 1,56 mg/g para os PET, PET-1h, PET-4h, PET-6h e PET-8h, respectivamente. Devido ao aumento da área de interação (aumento de rugosidade e cavidade), houve um favorecimento nas interações hidrofóbicas e do tipo π - π entre o PET fotodegradado e o clorpirifós. A partir

dos dados obtidos, considera-se que o PET no meio ambiente tem suas propriedades físicas, químicas e morfológicas alteradas após exposição à radiação UV-B.

Palavras-chave: Sorção; fotodegradação; polímero semicristalino PET; radiação UV-B; clorpirifós.

ABSTRACT

COSTA, Thaís Bessa de Oliveira. **Accelerated photoaging of microplastic - polyethylene terephthalate: physical, chemical, morphological properties and pesticide adsorption.** 2024. 74 f. Dissertation (Master's in Environmental Science and Technology) – Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2024.

Microplastics (MP) in the environment are a constant concern, as these plastic particles can have a series of negative impacts on environments, especially aquatic environments. Due to entanglement and ingestion by marine animals, microplastics can lead to the death of aquatic animals, which interferes with aquatic life and, consequently, the life of human beings. In addition to the direct mortality of animals, microplastics can be dispersed in the environment and have great potential for transporting organic and inorganic contaminants up trophic chains, due to their adsorptive capacity. With this in mind, the main aim of this study was to investigate the effect of photoaging polyethylene terephthalate (PET) microplastics on their physical, chemical and morphological properties, using accelerated aging chambers with UV-B lamps, and to correlate this with the ability of these materials to adsorb the pesticide chlorpyrifos. Samples of PET microplastic were photo-aged in a chamber containing UV-B lamps for different exposure times (1h, 4h, 6h and 8h). The morphological, chemical and structural characteristics of the materials obtained after photodegradation were monitored and compared with natural PET using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Zero Charge Potential (pHPCZ) and Thermogravimetry (TG). The Percentage of Crystallinity (using XRD data) and Carbonyl Index (CI) (using FTIR data) were also calculated. SEM analyses revealed an increase in roughness and the appearance of pores in the PETs aged at 6 and 8 hours, which proves that the materials showed morphological changes after the photo-aging process. It was not possible to observe a statistically significant reduction in the percentage of crystallinity of the photodegraded PETs when compared to natural PET, however, the infrared analysis (FTIR) revealed bands close to the 1720 cm⁻¹ wave number, which corresponds to the carbonyl groups (C=O), which were more intense for the photo-aged materials, indicating that the materials suffered oxidation after UV-B irradiation. From the calculation of the Carbonyl Index, it was possible to observe an increase in the CI directly linked to increased exposure to UV-B radiation. Thermogravimetry showed that natural PET and PET-1h had similar thermograms with only one degradation stage and the other PETs aged for 4h, 6h and 8h showed a second degradation peak, but with a lower intensity, indicating that there was no significant change in the thermal stability of the materials after the photo-aging process. The pHPCZ values decreased after photodegradation, probably due to the increase in oxygen-containing groups resulting from UV-B photo-oxidation. The adsorption analyses revealed a statistically significant increase in adsorption capacity for all aged PETs when compared to natural PET, with adsorption capacities of 1.31; 1.48; 1.58; 1.51 and 1.56 mg/g for PET, PET-1h, PET-4h, PET-6h and PET-8h, respectively. Due to the increase in interaction area (increase in roughness and cavity), hydrophobic and π - π interactions between photodegraded PET and chlorpyrifos were favoured. Based on the data obtained, it is considered that PET in the environment has its physical, chemical and morphological properties altered after exposure to UV-B radiation.

Keywords: Sorption; photodegradation; PET semicrystalline polymer; UV-B radiation; chlorpyrifos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da conformação da molécula de PET na fase cristalina (esquerda) e na sua célula unitária (direita).	12
Figura 2 - Estrutura química do PET	14
Figura 3 - Tamanho das partículas dos plásticos.	15
Figura 4 - Principais atividades com potencial de emissão de plásticos.	17
Figura 5 - Distribuição dos MPs ao longo da coluna d'água.	18
Figura 6 - Representação esquemática de como os MP entram no ciclo alimentar.	19
Figura 7 - Interação entre microplásticos envelhecidos e contaminantes orgânicos/inorgânicos	25
Figura 8 - Fluxograma das etapas experimentais da pesquisa.	29
Figura 9 - PET micronizado comercial utilizado no presente trabalho	30
Figura 10A - Câmara de envelhecimento.	32
Figura 10B - Câmara de envelhecimento equipadas com lâmpadas fluorescente UV-B.	32
Figura 11 - Dimensões do equipamento utilizado no fotoenvelhecimento	32
Figura 12 - Mesa agitadora utilizada na adsorção.	35
Figura 13 - Imagem do cromatógrafo líquido utilizado na detecção do pesticida.	36
Figura 14 - Fotografias Digitais dos MPs de PET Antes e Após Envelhecimentos.	38
Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 2000x e 5000x dos MPs de PET natural e após os tempos de exposição à radiação UV-B (continua)	40
Figura 16 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos PET natural e envelhecidos com UV-B em diferentes tempos de exposição.	43
Figura 17 - Índice carbonila dos materiais submetidos à fotodegradação.	44
Figura 18 - Difractogramas de Raios X antes e após a fotoenvelhecimento dos microplásticos PET.	45
Figura 19 - Percentual de cristalinidade (%) dos MPs antes e após envelhecimento.	46
Figura 20 - Curvas Termogravimétricas.	47
Figura 21 - Gráfico de DTG.	48
Figura 22 - Valores de pH _{PCZ} dos MPs PET	50
Figura 23 - Capacidade de Adsorção.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PET.....	13
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do pesticida organofosforado clorpirifós	30
Tabela 3 - Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) nas amostras de PET antes e após envelhecimento.	42
Tabela 4 - Valores do teste estatístico ANOVA para os testes de índice carbonila.....	44
Tabela 5 - Valores do teste estatístico ANOVA para os testes de percentual de cristalinidade...	47
Tabela 6 - Valores do teste estatístico ANOVA para os testes de adsorção.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS

CAS - Chemical Abstracts Service
DRX - Difração de Raio-X
DTG - Termogravimetria Diferencial
EDS - Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva
IC - Índice de Carbonila
PA - Poliamida
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PET - Poli (Tereftalato de Etileno)
PHP - Produtos de Higiene Pessoal
pH_{PCZ} - Potencial/Ponto de Carga Zero
POP - Poluente Orgânico Persistente POP
PP - Polímeros Termoplásticos Polipropileno
PS - Poliestireno
PU - Polímero Termorrígido Poliuretano
PVC - Poli Cloreto de Vinila
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MP - Microplásticos
TG - Análise Termogravimétrica
UV – Ultravioleta
VIS – Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
3.1 PLÁSTICOS.....	11
3.1.1 Poli (tereftalato de etileno) - PET	11
3.1.2 Microplásticos	14
3.2 FONTES E DINÂMICA DE MICROPLÁSTICOS NO AMBIENTE	16
3.2.1 Exposição dos Microplásticos à intempéries ambientais	19
3.3 FOTODEGRADAÇÃO DO PLÁSTICO.....	20
3.4 CONTAMINANTE ORGÂNICO CLORIRIFÓS.....	22
3.5 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS	23
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MPs	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 MATERIAIS	29
4.2 ENVELHECIMENTO ACELERADO DO PET	31
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PET.....	32
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	32
4.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Cálculo do Índice Carbonila (IC).....	33
4.3.3 Difração de Raio-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade.....	33
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TG).....	34
4.3.5 Potencial de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	34
4.4 TESTES DE ADSORÇÃO.....	35
4.5 QUANTIFICAÇÃO DO CLORPIRIFÓS.....	36
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PET.....	38

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	39
5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho e Cálculo do Índice Carbonila (IC).....	42
5.1.3 Difração de Raio-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade.....	45
5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG).....	47
5.1.5 Potencial de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	49
5.1.6 Adsorção do Clorpirifós em PET.....	51
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
REFERÊNCIAS.....	55
APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA DO PESTICIDA	62
APÊNDICE B – TESTES T DE STUDENT – ÍNDICE CARBONILA.....	63
APÊNDICE C – TESTES T DE STUDENT – PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE.....	65
APÊNDICE D – TESTES T DE STUDENT – ADSORÇÃO.....	67

1 INTRODUÇÃO

Em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o poli (tereftalato de etileno) (PET), um polímero termoplástico linear resultado da condensação do ácido tereftálico com o etilenoglicol, o qual apresenta alta temperatura de fusão ($\sim 265^\circ\text{C}$) e alta estabilidade hidrolítica devido a presença de anéis aromáticos na cadeia principal. Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando no final da década de 90 uma produção mundial em torno de $2,4 \times 10^{10}$ kg (Romão, 2009).

O PET é um polímero cristalizável, pois possui regularidade e polaridade da molécula favorecendo a estruturação cristalina, porém a presença de grupos aromáticos na cadeia principal do PET torna o processo de cristalização lento. Dependendo das condições de resfriamento a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido no estado amorfo (com pouca ou nenhuma cristalinidade) ou no estado semicristalino, o que vai influenciar diretamente em propriedades como, rigidez, resistência ao impacto, estabilidade térmica e propriedades óticas (Duarte, 2013).

Entre os poliésteres, o PET é um plástico de engenharia de uso geral que apresenta excelente combinação de rigidez e tenacidade, alta resistência ao calor, estabilidade química e dimensional e capacidade de isolamento elétrico (Pinho, 2011).

As aplicações do PET são: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção (Romão, 2009).

O PET, como muitos polímeros, é suscetível à degradação quando expostos às intempéries ambientais, tais como a radiação ultravioleta (UV). As fibras de PET tendem a perder elasticidade, quebrando-se facilmente e desenvolvendo fissuras na sua superfície, perda de coloração, mudanças na sua cristalinidade, aumento de porosidade, entre outros (Barros, 2001), sendo importante investigar o efeito da fotodegradação nas propriedades desses materiais.

Os microplásticos (MPs) são onipresentes no ambiente e são classificados atualmente como contaminantes emergentes. Seus potenciais riscos aos seres vivos, bem como os níveis da contaminação em diferentes compartimentos ambientais, precisam ser mais bem elucidados. Por isso, essa nova classe tem sido foco de pesquisas no mundo todo (Montagner *et al.*, 2021).

Essas partículas plásticas podem promover uma série de impactos negativos sobre os ambientes, entre eles a mortalidade de diversos animais marinhos, em razão do emaranhamento

e da sua ingestão (Allsopp *et al.*, 2006). Ainda, deve-se considerar os impactos negativos dos materiais plásticos em setores econômicos, tais como o turismo, uma vez que os serviços ecossistêmicos culturais, tais como a contemplação e a recreação, podem ser afetados.

Da mesma forma, além da mortalidade direta, os macroplásticos têm o potencial de transferir substâncias tóxicas para as cadeias tróficas (Teuten *et al.*, 2009). Em relação aos microplásticos, os principais riscos envolvem a sua capacidade de persistência e dispersão no ambiente marinho, a grande afinidade por poluentes orgânicos persistentes (POPs), a ingestão pela biota e a transferência para a teia trófica (Pappis, 2021).

Alguns estudos ressaltam como favorável o uso de câmaras de envelhecimento acelerado, artificial, em escala de laboratório, com intuito de simular as intempéries (radiação UV, umidade, temperatura, etc.) para obter resultados em menor tempo acerca da resistência de materiais poliméricos, o qual por processo natural levaria décadas ou centenas de anos (Barros, 2011; Ward *et al.*, 2019). Esse processo artificial, geralmente, inclui o fotoenvelhecimento, oxidação química e tratamento térmico. Em particular, o processo de fotoenvelhecimento merece atenção, devido a simulação do ambiente natural, tendo como principais fontes de luz as lâmpadas ultravioletas (UV) e de xenônio (Zha *et al.*, 2022).

Alguns trabalhos reportam o efeito desse fotoenvelhecimento do MPs em sua capacidade de reter outros contaminantes do meio, tais como metais pesados (Vasconcelos Neto, 2020) e agrotóxicos (Santana, 2023), podendo os MPs agirem como vetores de contaminação, tendo seu potencial tóxico aumentado, logo é importante estudar o efeito do fotoenvelhecimento nas propriedades físico-químicas e morfológicas desses materiais e sua ação nos processos de adsorção de outros contaminantes.

A presente pesquisa tem como objetivo investigar o efeito do fotoenvelhecimento do MP PET em suas propriedades físico-químicas e morfológicas, utilizando câmaras de envelhecimento acelerado com lâmpadas UV-B e correlacionar com a capacidade desses materiais em adsorver o agrotóxico clorpirifós.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do fotoenvelhecimento acelerado nas propriedades físicas, químicas e morfológicas do microplástico poli (tereftalato de etileno) e em sua capacidade de adsorver o pesticida clorpirifós.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito do envelhecimento acelerado do microplástico PET, sob efeito de radiação UV-B, em suas características físicas, químicas e morfológicas;
- Correlacionar as mudanças observadas no material com sua capacidade em reter o contaminante clorpirifós;
- Propor os prováveis mecanismos de adsorção envolvidos no processo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PLÁSTICOS

Os plásticos são materiais poliméricos sintéticos leves, impermeáveis e duráveis, que podem ser formulados para serem rígidos ou flexíveis, transparentes ou coloridos, e apresentam baixo custo. Por tantas vantagens, são amplamente empregados em todos os setores da sociedade moderna. No entanto, problemas relacionados ao gerenciamento inadequado dos resíduos sólidos fazem com que estes materiais sejam considerados contaminantes onipresentes no ambiente (Montagner *et al.*, 2021).

Plásticos são materiais altamente utilizados devido às suas características tais como, facilidade de produção, densidade baixa e sua natureza frequentemente dúctil. Contudo, eles apresentam módulo e resistência menor, quando comparado a metais e cerâmicas (Calcagno, 2007).

A produção mundial de plásticos, que se iniciou em 1950, cresceu consideravelmente nos últimos 60 anos, com estimativas de que 8,3 bilhões de toneladas de plásticos virgens tenham sido produzidos para as mais diferentes aplicações. Os números atuais revelam que 6,3 bilhões de toneladas de resíduos plásticos foram gerados entre o início da produção, na década de 50, e o ano de 2015. Dessa quantidade, 9% foram reciclados, 12% incinerados e 79% foram dispostos em aterros ou no ambiente, demonstrando as deficiências no saneamento e no controle dos resíduos sólidos. Até 2050, estão previstos que cerca de 12 bilhões de toneladas de resíduos plásticos sejam lançados no ambiente, caso a produção atual de plásticos permaneça nesse ritmo acelerado e sem melhoria da gestão de resíduos (Montagner *et al.*, 2021).

Estudos apontam que, dentre os plásticos mais encontrados no ambiente, estão os polímeros termoplásticos polipropileno (PP), polietileno (PE) (podendo ser PEBD - polietileno de baixa densidade ou PEAD - polietileno de alta densidade), poliestireno (PS), poli cloreto de vinila (PVC), poli (tereftalato de etileno) (PET), poliamida (PA) e o polímero termorrígido poliuretano (PU) (Montagner *et al.*, 2021).

3.1.1 Poli (tereftalato de etileno) - PET

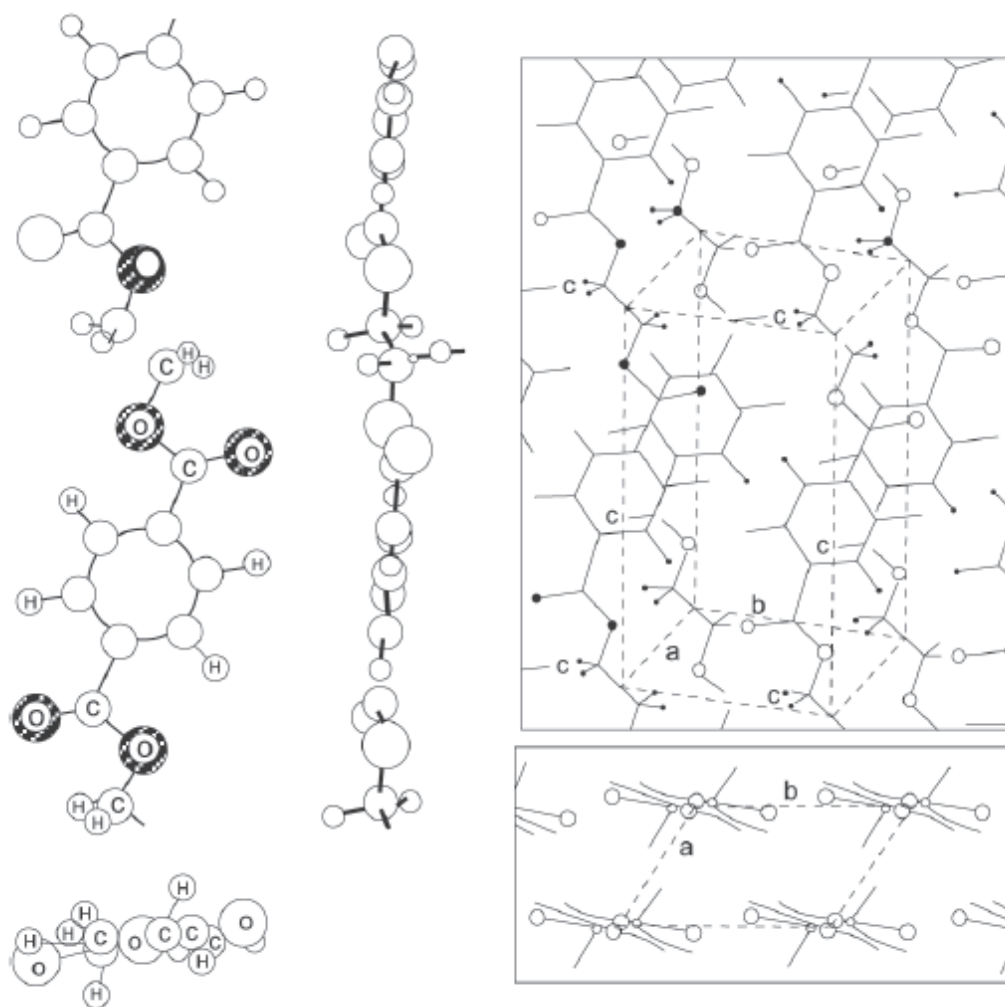
Desde o seu surgimento, os termoplásticos vêm apresentando crescimento considerável nas suas aplicações, devido especialmente as ótimas propriedades que esses materiais apresentam, dentre as quais podemos citar: maleabilidade a quente, baixa densidade,

transparência, boa resistência mecânica e baixo custo. Além disso, a grande diversidade de propriedades aliada aos baixos custos de produção, de processamento e de transporte são atrativos para a substituição de materiais como madeira, cerâmicos e metais em muitas aplicações.

Dentre as resinas termoplásticas mais produzidas no mundo destaca-se o PET, polímero da família dos poliésteres obtida por meio de uma reação de poli condensação entre o etileno glicol e o ácido tereftálico (podendo ser substituído pelo tereftalato de dimetila) e tendo como subproduto de reação a água ou o metanol (Duarte, 2013).

A Figura 1 apresenta a conformação da molécula de PET na fase cristalina e na sua célula unitária.

Figura 1 – Ilustração da conformação da molécula de PET na fase cristalina (esquerda) e na sua célula unitária (direita).



Fonte: Canevarolo (2013).

O PET foi sintetizado pela primeira vez em 1941, e sua primeira aplicação foi em fibras têxteis e, logo após, como filmes. Na década de 60, começou a ser usado em embalagens que necessitam alta resistência mecânica, barreira ao CO₂, alto grau de brilho e transparência (Barros, 2001). O PET sofre lenta cristalização, podendo ser amorfo ou parcialmente cristalino. Por apresentar uma excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e custo de produção, o PET é bastante empregado na produção de uma grande variedade de produtos, podendo ser aplicado em filamentos (tecelagem), fitas magnéticas, filmes para radiografias, laminados para impressão, embalagens para cozimento de alimentos, frascos para alimentos, cosméticos e produtos de limpeza, embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis, além de uma vasta gama de artigos injetados, termo formados e extrusados (Duarte, 2013; Godinho, 2020).

O PET é um polímero termoplástico muito versátil que apresenta inúmeras propriedades como leveza, resistência térmica e química, bom desempenho mecânico, propriedades de barreira e transparência, aliados a um custo relativamente baixo. Em função de propriedades e versatilidade exibidas por esta resina ela pode ser empregada em uma vasta gama de aplicações, seja na sua forma pura ou aditivada. O uso de métodos para orientação das cadeias (uni e biaxial) e a aplicação de tratamento térmico, também podem resultar nas mais distintas propriedades diferentes, apropriadas as exigências específicas das máquinas de transformação e do produto final (Soares Jr., 2010 *apud* Duarte, 2013). A Tabela 1 mostra os valores de algumas propriedades do PET.

Tabela 1 - Propriedades do PET

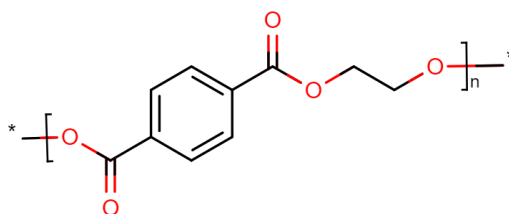
Propriedades do PET	Valores
Massa Molecular	15.000 – 42.000u
Densidade	1,33 – 1,5 g/cm ³
Índice de Refração	1,65 – 1,66
Temperatura de Fusão	250° – 270°C
Temperatura de Transição Vítrea	70° - 74°C

Fonte: Rabello, 2023.

As características físicas e mecânicas de produtos confeccionados a partir do PET dependem de uma combinação de variáveis que incluem as características do material, sua composição, cristalinidade, orientação molecular decorrente do processo e tensões internas geradas durante a fabricação. Como um polímero cristalizável, o PET apresenta grande

dependência de suas propriedades com as condições de processamento. A sua estrutura molecular apresenta grupos alifáticos contendo ésteres e grupos aromáticos como apresentado na Figura 2 (Wellen, 2008).

Figura 2 – Estrutura química do PET.



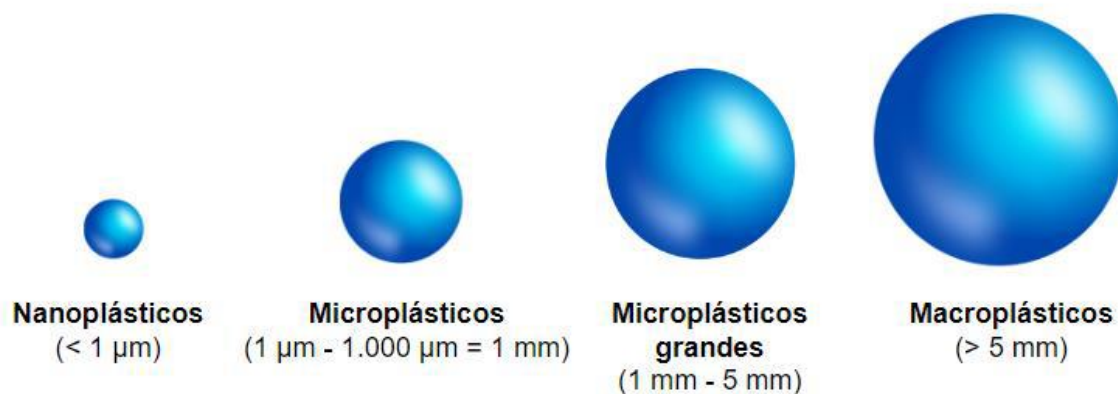
Fonte: Chemicalize (2023).

3.1.2 Microplásticos

Os materiais plásticos são denominados de “macroplásticos” quando possuem mais de 5 mm em sua dimensão (Fendall; Sewell, 2009; Andrady, 2011) e de “microplásticos” quando não ultrapassam 5 mm (Pappis, 2021).

Existem diversos estudos e classificações para o tamanho desses fragmentos no meio ambiente, os quais são definidos como partículas menores que 5 mm (microplásticos) e, eventualmente, nanoplásticos, que variam de 1 a 100 nm (Santana, 2023). Contudo, ainda não há um consenso entre os pesquisadores sobre os tamanhos. Um padrão de utilização para caracterização dos detritos de plásticos, por melhor convenção, é utilizado como é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Tamanhos das partículas dos plásticos.



Fonte: Pinhatti (2022).

Os MPs podem ser classificados como primários ou secundários de acordo com a sua origem. Os MPs de fonte primária são aqueles produzidos propositalmente para serem usados na escala de até 5 mm e, conseqüentemente, são lançados no ambiente nesse tamanho. Esses podem se apresentar em escala microscópica (microesferas), como os utilizados na formulação de cosméticos (dentre eles, os que contêm glitter tem recebido especial destaque) e produtos de higiene pessoal (PHP) como esfoliantes, sabonetes e cremes dentais. Além disso, são, também, utilizados na indústria farmacêutica, na indústria de plásticos, como matéria prima (*pellets*), e na indústria química em geral, como abrasivos industriais (Montagner *et al.*, 2021).

Os MPs secundários, por sua vez, são aqueles que resultam da fragmentação dos resíduos plásticos maiores (ex.: embalagens) expostos as intempéries no ambiente e outros agentes estressores, degradando-se em fragmentos cada vez menores, até atingir o tamanho dos MPs (Montagner *et al.*, 2021).

Segundo Romão (2009), os principais tipos de degradação são: Biodegradação - ação de organismos vivos geralmente microrganismos; Fotodegradação - ação da luz solar; Degradação termo oxidativa - decomposição oxidativa lenta a temperaturas moderadas; Degradação térmica - ação em altas temperaturas (não é um mecanismo de degradação ambiental); Hidrólise - reação com a água.

Assim, diante da degradação, ocorre a quebra parcial ou completa do polímero implicando na sua fragmentação. Ressalta-se que a taxa de degradação pode variar de acordo com a tipologia do polímero, presença de aditivos químicos, disponibilidade de oxigênio ao sistema e temperatura ambiental (Godinho, 2020).

Tal como a maioria dos produtos naturais e de plásticos, o PET pode sofrer deterioração se permanecer muito tempo exposto às intempéries, tais como abrasão física, oxidação química, intemperismo e radiação ultravioleta, o que leva a alterações de suas propriedades morfológicas, químicas e estruturais, e por consequência pode aumentar seu efeito poluidor no meio ambiente, uma vez que alguns estudos relatam a capacidade de alguns MPs agirem como vetor de contaminação (Santana, 2023) e de outros contaminantes do meio.

Devido ao menor nível de luz solar e radiação térmica, a eficiência dos processos naturais de envelhecimento de MPs são baixas. O processo de envelhecimento pode ser observado em poucos dias ou meses por tecnologias de envelhecimento artificial em escala de laboratório, simulando décadas ou centenas de anos de envelhecimento natural de MPs. Os experimentos relativos aos processos de envelhecimento artificial geralmente incluem o fotoenvelhecimento, oxidação química e tratamento térmico (Zha *et al.*, 2022).

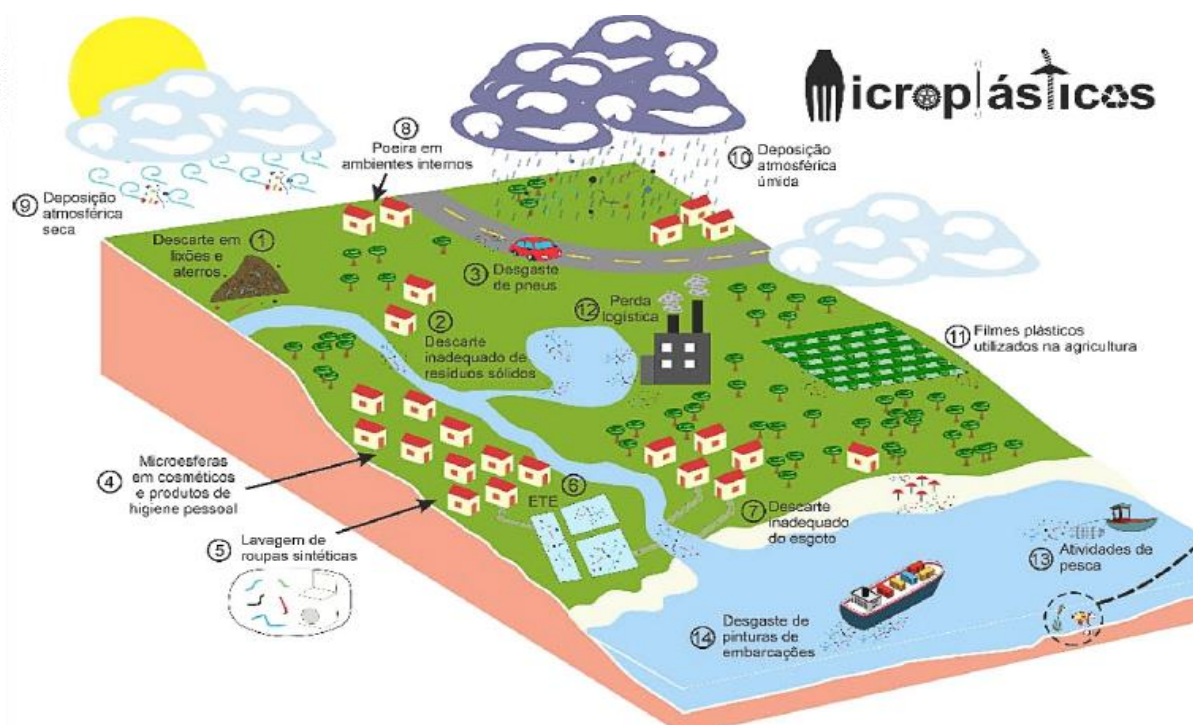
3.2 FONTES E DINÂMICA DE MICROPLÁSTICOS NO AMBIENTE

A contaminação dos plásticos, em diferentes tamanhos, se apresenta no meio ambiente por diferentes fontes. No meio aquático, a principal suspeita é de que sejam provenientes de despejos inadequados de efluentes domésticos e industriais, falta de coleta de resíduos sólidos urbanos (alcançando o ambiente aquático através da lixiviação). Outra forma de entrada do MPs no ambiente aquático se dá através da navegação, pesca, embarcações, passeio, entre outros (Santana, 2023).

Uma expedição ao local mais profundo dos oceanos, a Fossa das Marianas, revelou a presença de resíduos plásticos na coluna d'água. Foram encontrados MPs em organismos dessa e de outras cinco fossas profundas do oceano. Outros estudos recentes relevaram a presença de MP na neve da montanha de maior altitude do planeta, o Monte Everest, bem como no ar de cidades populosas na China. Esses exemplos ilustram que os MPs são contaminantes que podem ser encontrados em todas as matrizes ambientais e nos seres vivos, tanto em grandes centros urbanos, quanto em regiões remotas no nosso planeta, dada a dinâmica com que são lançados e transportados no ambiente (Montagner *et al.*, 2021).

A Figura 4 apresenta diversas atividades que podem descartar plásticos no meio ambiente.

Figura 4 – Principais atividades com potencial de emissão de plásticos.

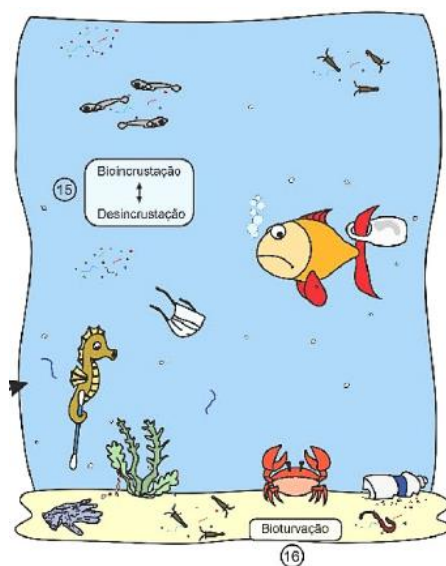


Fonte: Montagner *et al.*, (2021).

De acordo com Montagner *et al.*, (2021), são elas: Descarte de resíduos plásticos em lixões e aterros (1), responsáveis pela formação de MP secundários, os quais são determinados em amostras de lixiviado de aterros sanitários urbanos; Descarte inadequado de resíduos sólidos no ambiente (2), podendo atingir corpos d'água e contribuindo para a formação de MP em ambientes aquáticos; Desgaste de pneus de borracha (3), os quais são constituídos de borracha de estireno butadieno e inúmeros aditivos e o desgaste de pinturas em rodovias, através da abrasão dos veículos e ação do intemperismo; Utilização de produtos de higiene pessoal e cosméticos compostos por microesferas poliméricas (4), as quais podem atingir concentrações de mais de 50 mil partículas por grama de produto; Lavagem de roupas sintéticas com desprendimento de fibras poliméricas (5); Aporte de microfibras e microesferas no esgoto e entrada na Estação de Tratamento de Esgoto (6); Lançamento do esgoto diretamente no ambiente, sem nenhum tratamento (7); Transporte de MP pelo ar na poeira de ambientes internos (8); Transporte de MP pelo ar em ambientes externos via deposição seca (9); Transporte de MP pelo ar em ambientes externos via deposição úmida (10); Uso de filmes plásticos na agricultura (11); Perda logística nas atividades industriais com a utilização de pellets (12); Uso de materiais plásticos em atividades pesqueiras (13); Desgaste de pinturas de embarcações (14).

A Figura 5 apresenta alguns dos principais fenômenos que ocorrem em ambientes aquáticos e afetam a distribuição de MP na coluna d'água.

Figura 5 – Distribuição dos MPs ao longo da coluna d'água.



Fonte: Montagner *et al.*, (2021).

De acordo com Montagner, *et al.*, (2021), esses fenômenos podem ser: Bioincrustação, que é a formação de um biofilme e colonização de microrganismos na superfície das partículas de MP (15), promovendo um aumento da densidade da partícula, tornando-a facilmente encontrada em camadas mais profundas da coluna d'água e até no sedimento; Desincrustação, fenômeno inverso da Bioincrustação, onde ocorre o desprendimento do biofilme pela ação de microrganismos e possibilita que os MP retornem a interface água-ar (15); e a Bioturvação, desprendimento de MP aderidos ao sedimento através da abertura de caminhos nas camadas superficiais, sendo carregados pela corrente marítima. Essa dinâmica de distribuição permite que os MPs ocupem diferentes profundidades em momentos distintos ao longo do seu tempo de vida no ambiente.

Polietileno, polipropileno, poliestireno e PET são os principais constituintes dos microplásticos em ambientes de água doce, representando cerca de 72% do total (Pappis, 2021).

Águas continentais representam a principal entrada de microplásticos no oceano devido ao uso e ocupação do solo, entretanto, o monitoramento desse poluente em corpos d'água ainda é muito deficiente e, embora tenham um grande impacto no meio ambiente, são escassas as referências de contaminação dos rios mundiais. Redes de drenagem compostas por correntes d'água como os rios têm a capacidade de reservar, transportar e depositar esses poluentes, sendo

aqueles localizados nos centros urbanos, os que mais recebem carga poluidora, enquanto aqueles mais afastados das zonas urbanas são menos afetados (Santana, 2023).

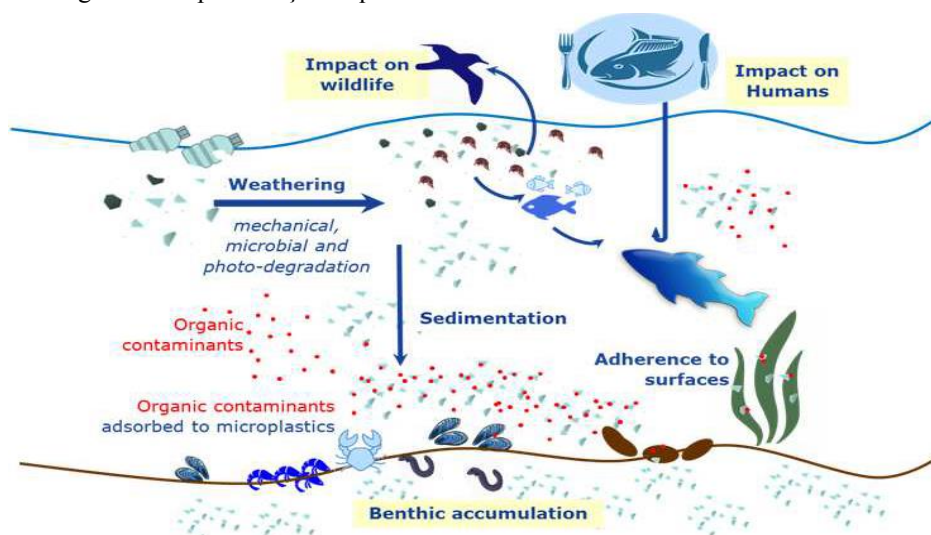
Dependendo de seu tamanho, forma e propriedades, o MP pode flutuar, se depositar no fundo de um corpo hídrico ou permanecer na coluna d'água. A capacidade de um material polimérico flutuar ou decantar vai depender dos fenômenos de sorção e biosorção em sua superfície, pois quanto maior a quantidade de organismos e compostos orgânicos e inorgânicos adsorvidos, maior a sua densidade, e, portanto, maior a probabilidade de decantação (Santana, 2023).

3.2.1 Exposição dos Microplásticos à Intempéries Ambientais

A biodegradação é o processo pelo qual os plásticos se decompõem em dióxido de carbono, metano e água e requer ação microbiana. Este processo depende da temperatura e, em alguns casos, a degradação completa só pode ser alcançada acima de 50°C. Estas condições raramente se verificam no ambiente marinho. Além disso, os polímeros mais comumente utilizados não são facilmente biodegradáveis; estão sujeitos à degradação e à fragmentação em nanoplásticos e permanecem no ambiente durante centenas de anos. Estas pequenas partículas de plástico podem ser ingeridas por zooplâncton, invertebrados e pequenos peixes, entrando desta forma na cadeia alimentar (Munoz-Pineiro, 2017).

A Figura 6 ilustra a exposição do plástico às intempéries naturais no ambiente marinho e suas interações com os animais e contaminantes orgânicos presentes no meio.

Figura 6 - Representação esquemática de como os MP entram no ciclo alimentar.



Fonte: Munoz-Pineiro (2017).

3.3 FOTODEGRADAÇÃO DO PLÁSTICO

Na literatura, a degradação polimérica é dividida em algumas categorias de acordo com os tipos de fatores externos mais presentes durante o processo, dentre eles: fotodegradação (iniciada principalmente por radiação luminosa), degradação termo oxidativa (iniciada por calor em presença de oxigênio), degradação termomecânica (iniciada por calor sob cisalhamento) ou degradação térmica (iniciada por calor em atmosfera inerte), entre outros. Dificilmente esses processos acontecem isoladamente, sendo comum a soma de fatores externos na degradação de um material polimérico (Mena, 2020).

O processo de fotodegradação dos polímeros se dá em etapas, se inicia pela absorção de radiação luminosa por grupos cromóforos e formação de um radical, seguido de reação entre o radical e o oxigênio do ar difundido pelo polímero. Este processo, portanto, é dependente da quantidade de oxigênio que permeia a superfície, além da quantidade e natureza da energia luminosa incidindo no material. Após a reação do oxigênio com o radical, ocorre a reação de formação do hidroperóxido e a posterior cisão homolítica em radicais alcóxi e hidroxí (Mena, 2020).

A degradação fotoquímica de materiais poliméricos é uma questão recorrente no desenvolvimento de materiais que serão expostos a intempéries, tanto para produtos que ficarão expostos durante a sua vida útil, como: cintos de segurança, materiais de construção civil, capacetes, para choques, e tintas de ambientes externos. Também há preocupação com produtos que ficarão expostos ao meio ambiente após a sua vida útil, como as sacolas plásticas oxidegradáveis. O estudo da fotodegradação de materiais poliméricos tem encontrado aplicação até em áreas insuspeitas, como a restauração e preservação de arte clássica e moderna (Mena, 2020).

Segundo Horie *et al.*, (2004), a definição de degradação de um material polimérico possui um caráter amplo, pois tem como parâmetro a propriedade de interesse: “Mudanças químicas em um material polimérico que usualmente resultam em mudanças indesejáveis nas propriedades de interesse do material. Na maioria dos casos (por exemplo, em polímeros vinílicos, poliamidas) degradação é acompanhada por uma diminuição de massa molar. Em alguns casos (por exemplo, em polímeros com anéis aromáticos na cadeia principal, como o PET), degradação leva a modificações na estrutura química. Usualmente, degradação resulta na perda ou deterioração de propriedades úteis do material. Entretanto, no caso da biodegradação (degradação por atividade biológica), polímeros podem se transformar em substâncias ambientalmente aceitáveis com propriedades desejáveis”

Portanto, toda mudança de estrutura química e/ou propriedades físicas, devido a fatores químicos ou físicos externos, levando a uma diminuição nas propriedades de interesse, é considerada degradação. A fotodegradação possui algumas peculiaridades importantes a serem destacadas:

- A fotodegradação depende de dois fatores: luz e oxigênio, ambos não têm penetração garantida por toda a extensão das peças, portanto, em geral a fotodegradação é um fenômeno de superfície, tendo seus efeitos diminuídos em função da profundidade do *bulk*;
- A absorção da radiação incidente não ocorre em qualquer estrutura química, sendo necessária a presença de grupos cromóforos, que absorvem a energia incidente e dão início às reações fotoquímicas de degradação. Alguns desses grupos cromóforos importantes são as carbonilas e as insaturações entre carbonos, tais como em anéis aromáticos;
- A permeação de oxigênio na massa polimérica é dependente da morfologia do material. A prevalência de domínios amorfos leva a uma maior permeação de oxigênio pela massa polimérica, já a prevalência de domínios cristalinos tem efeito contrário.

A maior parte da luz emitida pelo sol, cerca de 99% da emissão, não possui energia suficiente para romper as ligações químicas da maioria dos polímeros e causar degradação fotoquímica. A faixa da radiação solar capaz disto é a UV-B, que corresponde somente a 0,1% da energia total da luz solar. No inverno, o UV-B é apenas 0,05% do total e no verão cerca de 0,2% (Rosa *et al.*, 1997). As foto-reações são usualmente induzidas quando polímeros orgânicos são sujeitos às exposições ao ar livre. A degradação do polímero depende da duração da exposição, da intensidade do comprimento de onda relevante e de cada fator adicional como temperatura, presença de água e componentes atmosféricos (ozônio, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e outros) (Duvall, 1995).

Existem muitas evidências de que o mais importante fator ambiental responsável pela degradação de materiais poliméricos é a radiação solar, mais especialmente, a radiação UV presente no espectro solar, uma vez que este é o componente mais energético do espectro. A absorção de luz provoca uma transição eletrônica entre dois níveis de energia da molécula que a está absorvendo, gerando estados excitados. Um dos processos para dissipar a energia adicional destes estados é a desativação pelo rearranjo na estrutura molecular dos polímeros. (Rosa *et al.*, 1997).

Muitos dos polímeros orgânicos comerciais sofrem reação química após irradiação com a luz ultravioleta (UV) e visível (VIS) por possuírem grupos cromóforos capazes de absorver estes tipos de radiação. Esta energia absorvida pode ser suficiente, especialmente na faixa de

luz ultravioleta para romper ligações químicas e, desta forma, reduzir o peso molecular do polímero por cisão de cadeia (Duvall, 1995).

A degradação dos plásticos, através da fotodegradação por raios ultravioletas (UVs), fragmentação mecânica e/ou por ação biótica de organismos que não conseguem degradá-los integralmente, dão origem a partículas de tamanhos variados. Aqueles dispostos na superfície dos corpos d'água, estão mais susceptíveis a degradação por raios ultravioleta, já aqueles suspensos ou presentes no fundo do oceano, podem ter sua degradação mais lenta devido a menor temperatura e incidência de raios UV. O processo de degradação abiótica causa aos microplásticos falhas nas suas estruturas, podendo aumentar a superfície de contato para contaminantes orgânicos e colônias microbianas. Além disso, essas partículas podem ser intencionalmente produzidas com micro e nano-tamanhos e acabarem descartadas diretamente no meio ambiente (Santana, 2023).

3.4 CONTAMINANTE ORGÂNICO CLORPIRIFÓS

Os agrotóxicos são introduzidos na agricultura a fim de atender as crescentes necessidades alimentares da população. O sucesso das lavouras depende de fatores que nem sempre estão ao alcance de seus produtores, fazendo com que recorram a pesticidas. O clima seco diminui o uso de fungicidas, porém exige um aumento considerável do uso de inseticidas, uma vez que insetos, pragas e ervas daninhas têm potencial para reduzir em até 40% a produção de grãos e fibras no país. E embora tais insumos sejam considerados uma despesa para os agricultores, ainda que acarrete uma alta incidência de problemas fitossanitários e quebra abrupta da produtividade, são itens indispensáveis em suas listas de compras (Sindiveg, 2022).

O clorpirifós é um inseticida, acaricida e fungicida. Foi produzido pela primeira vez em 1965 pela Dow Chemical Company, cujo mecanismo de ação é inibir as transmissões nervosas de insetos até que seu sistema nervoso entre em colapso, sendo um dos princípios ativos mais comercializados no Brasil para aplicação em culturas de milho, soja e algodão (Oliveira et al., 2020). Entretanto, o uso em exagero dos agrotóxicos é uma das principais fontes de poluição em solos, subsolos e corpos d'água (Oliveira, 2011).

Existe uma grande preocupação quanto ao uso e descarte de agrotóxicos, pois podem entrar nos níveis tróficos por meio da água de irrigação, água usada para lavar alimentos e embalagens, pela contaminação em águas subterrâneas e superficiais (Oliveira, 2011).

O destino dos produtos químicos como fertilizantes e agrotóxicos após sua aplicação, geralmente, é o solo e podem seguir por diferentes caminhos, inclusive além da área cultivada. (Ferracini, 2021).

É importante entender como ocorrem os processos de transporte de agrotóxicos, sobretudo as diferentes classes de substâncias, como interagem com o ambiente, além do tipo de aplicação, pois a tendência é que esses compostos percolem em direção às águas subterrâneas atingindo importantes reservas de água, como os aquíferos. Carreamentos superficiais, favorecem a contaminação de águas superficiais, como os mananciais, rios, lagos, córregos, entre outros e, finalmente, mares e oceanos. Uma vez na água, e dependendo de suas características físico-químicas, o resíduo do agrotóxico pode se ligar ao material particulado em suspensão, se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido pelos organismos, sendo então detoxicado e excretado, ou acumulado nos tecidos (Rodrigues, 2009).

3.5 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM MICROPLÁSTICOS

Algumas características físicas dos microplásticos podem influenciar na sua interação com contaminantes orgânicos presentes nos ecossistemas aquáticos. A contínua fragmentação dessas partículas gera fragmentos cada vez menores, consequentemente, com uma maior área superficial específica. O tamanho e a área específica dos microplásticos podem afetar o processo de sorção dos contaminantes, onde no geral, uma maior capacidade pode ser evidenciada com a redução do tamanho das partículas. Isso se deve na maioria dos casos ao aumento da área superficial e, consequentemente, aumento dos sítios ativos de sorção disponíveis. Além do tamanho e da área superficial específica, outros fatores como a cristalinidade dos microplásticos pode ter uma grande influência nos processos de sorção com contaminantes (Lara, 2022).

Os MPs isolados no meio ambiente são considerados um sério problema ambiental. Porém, quando dispostos em ambientes contaminados com substâncias orgânicas e/ou inorgânicas, o efeito negativo dos MPs é somatizado. MPs atuam como acumuladores e transportadores de diferentes fármacos, metais e outras substâncias tóxicas. (Guo *et al.*, 2019).

Estudos como o de Zhang *et al.*, (2018) afirmam que o processo de envelhecimento dos microplásticos é intermitente e que quanto mais o tempo passa, mais complexo é o processo de adsorção de poluentes nos microplásticos. A carga na superfície, rugosidade, porosidade, polaridade e hidrofobicidade dos microplásticos aumentam sob efeitos de turbulência,

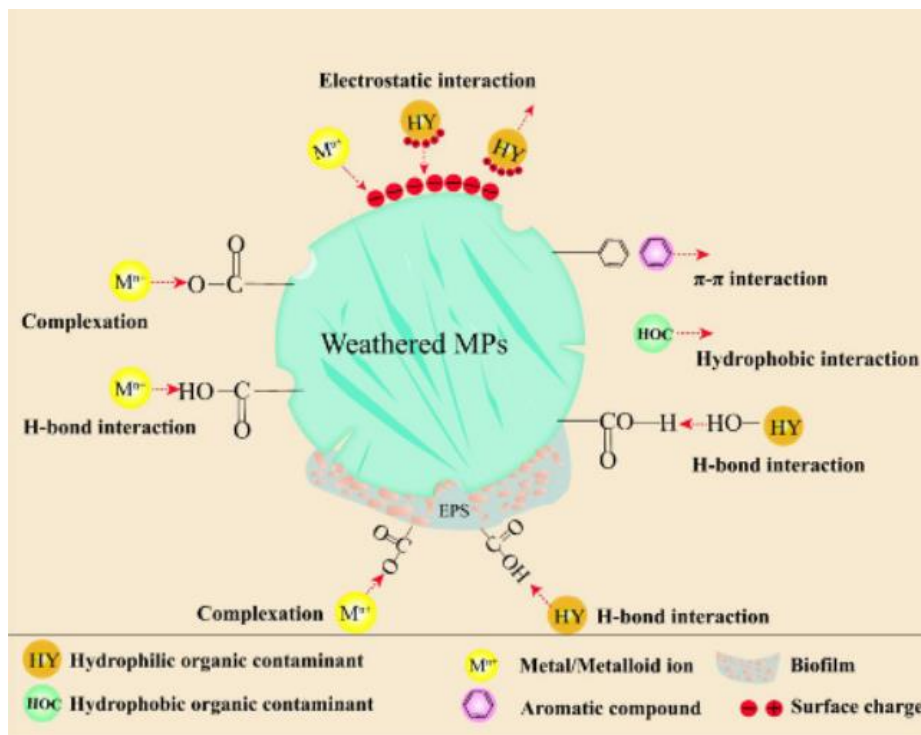
salinidade e radiação UV. Todas essas características influenciam na capacidade de sorção dos microplásticos (Martins *et al.*, 2023).

Partículas de polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) vêm sendo utilizadas para compreender os mecanismos que envolvem os processos adsorptivos de substâncias orgânicas em MPs (Vargas *et al.*, 2022).

Liu *et al.*, (2021) também cita os agentes de envelhecimento, como a radiação UV emitida pelo sol. Ele diz que o aumento da adsorção causada pelo envelhecimento do polímero é devido à fragmentação, que por sua vez, aumenta a área superficial do material. É visto também que fotodegradação é capaz de fazer surgir grupos funcionais contendo oxigênio após esse envelhecimento. Quando comparado com um PET não envelhecido, novos grupos cetônicos foram encontrados na superfície do PET envelhecido por UV. A fotodegradação também pode quebrar as ligações na superfície dos microplásticos e formar novos grupos carboxílicos. Grupos contendo oxigênio podem aumentar a polaridade dos microplásticos, assim tornando a superfície dos microplásticos mais reativa, aumentando a capacidade de adsorção de metais iônicos e outros poluentes.

A Figura 7 apresenta a interação entre microplásticos envelhecidos e contaminantes orgânicos/inorgânicos. A ligação de hidrogênio e a interação eletrostática desempenham papéis dominantes na adsorção de contaminantes orgânicos hidrofílicos (por exemplo, tetraciclina e ciprofloxacina) nas superfícies dos MPs devido ao aumento dos grupos funcionais que contêm oxigênio, elevada hidroflicidade e eletronegatividade (Liu *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2020b).

Figura 7 - Interação entre microplásticos envelhecidos e contaminantes orgânicos/inorgânicos.



Fonte: Duan et al. (2021)

Santana, (2023) estudou o efeito do fotoenvelhecimento do microplástico polietileno na adsorção do pesticida clorpirifós e os testes de adsorção revelaram que os plásticos envelhecidos tiveram sua capacidade de adsorção aumentada, indicando que o efeito da fotodegradação dos polímeros afetou positivamente sua capacidade em reter o agrotóxico clorpirifós, por meios de interações hidrofóbicas e eletrostáticas, indicando que esses microplásticos no meio ambiente podem ter seus efeitos tóxicos potencializado quando expostos a intempéries do meio.

Vasconcelos Neto, (2020) estudou os mecanismos de adsorção de metais em microplástico de polietileno. Os resultados revelaram que o Ni^{2+} foi o único metal a se ajustar a todos os modelos (Langmuir, Freundlich e Sips). O Pb^{2+} apresentou a maior capacidade de adsorção entre os metais estudados. Os modelos de Langmuir e Sips mostraram a mesma sequência para a capacidade máxima de adsorção dos metais $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Para o Fator de Separação (R_L) de Langmuir, a adsorção se mostrou um processo favorável para todos os metais. De modo geral, o Ni^{2+} demonstrou maior afinidade e capacidade de adsorção, demonstrando que a presença de outros íons influenciava negativamente em sua adsorção.

São vários os fatores que influenciam o processo como: área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente, o pH do meio e condições operacionais (Santana, 2023).

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Seu aumento pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (Nascimento *et al.*, 2014).

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MPs

São utilizadas em laboratório diversas técnicas para caracterizar os materiais, como os microplásticos, por exemplo. Dentre essas técnicas destaca-se para a pesquisa:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS):

A resolução do microscópio eletrônico de varredura, normalmente, é de 10 nanômetros, constituindo-se em uma ferramenta bastante importante em atividades de pesquisas. O MEV usa elétrons que se dispersam ou são emitidos a partir da superfície da amostra. O feixe de elétrons é localizado dentro de uma pequena sonda que passa rapidamente para frente e para trás sobre a amostra. O rastreamento completo de cima abaixo geralmente leva apenas alguns segundos. As diferenças na superfície da amostra afetam o padrão com o qual os elétrons são dispersos a partir deste. Buracos ou fissuras aparecem escuros, as protuberâncias e saliências aparecem claras, resultando em uma imagem tridimensional. Somente estruturas superficiais podem ser examinadas com o MEV. Consequentemente, este é utilizado para estudar células inteiras, tecidos e superfícies de diversas estruturas (Castro, 2002).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter fotomicrografias da superfície do PET antes e após envelhecimento, em diversas lentes de amplitude. Além disso, as análises de EDS permitiram estimar qualitativamente a composição química presente na superfície das amostras analisadas.

- Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Índice Carbonila (IC):

Uma das técnicas analíticas mais comuns para monitorar reações de oxidação em materiais, como PET, é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permite observar mudanças na banda carbonila (C=O), e calcular o índice carbonila (IC).

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) ou espectroscopia IV tem uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos (Berthomieu e Hienerwadel, 2009).

A análise FTIR é capaz de monitorar outras mudanças químicas que ocorrem ao longo da vida útil de um material, detectando os grupos funcionais presentes em bandas distintas. O IC é usado para monitorar especificamente a banda de absorção das espécies de carbonila formadas durante os processos de foto ou termo oxidação na faixa de 1850 a 1650 cm^{-1} , medindo uma proporção da banda de carbonila em relação a uma banda vibracional de referência (Almond, 2020).

- Difração de Raio-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade:

A análise de difratometria de raio-X (DRX) foi realizada para determinar quais fases cristalinas estão presentes nos materiais adsorventes.

O ensaio por difração de raios-x (DRX) é uma técnica não destrutiva para caracterização de materiais muito antiga. Um feixe de raios-x incide sobre um material que absorve parte desse feixe e reflete a outra parte, os feixes espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração de acordo com seu ângulo de espalhamento, a combinação da intensidade dos feixes refletidos e difratados com os ângulos de incidência do feixe e de reflexão fornece informações das posições dos átomos no material (Roe, 1985).

O ensaio de DRX no universo dos polímeros é muito utilizado para mensurar a cristalinidade, o difratograma obtido no final do ensaio não destrutivo pode ser dividido em duas áreas distintas, uma relativa a cristalinidade e a outra ao halo amorfo (Magalhães, 2017).

O aumento da quantidade de cristais no polímero e consequentemente aumento na sua densidade promove um aumento do módulo elástico, da resistência ao escoamento e da dureza do polímero (Canevarolo, 2002).

- Análise Termogravimétrica (TG):

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar a taxa de perda de massa dos materiais analisados com o aumento da temperatura de aquecimento.

O método termogravimétrico de determinação de parâmetros cinéticos consiste em se pirolizar uma amostra de matéria em um forno com temperatura (ou taxa de aquecimento) controlada, medindo-se a perda de massa desta amostra com uma balança de precisão, acoplada a este forno (Resende, 2003).

- Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}):

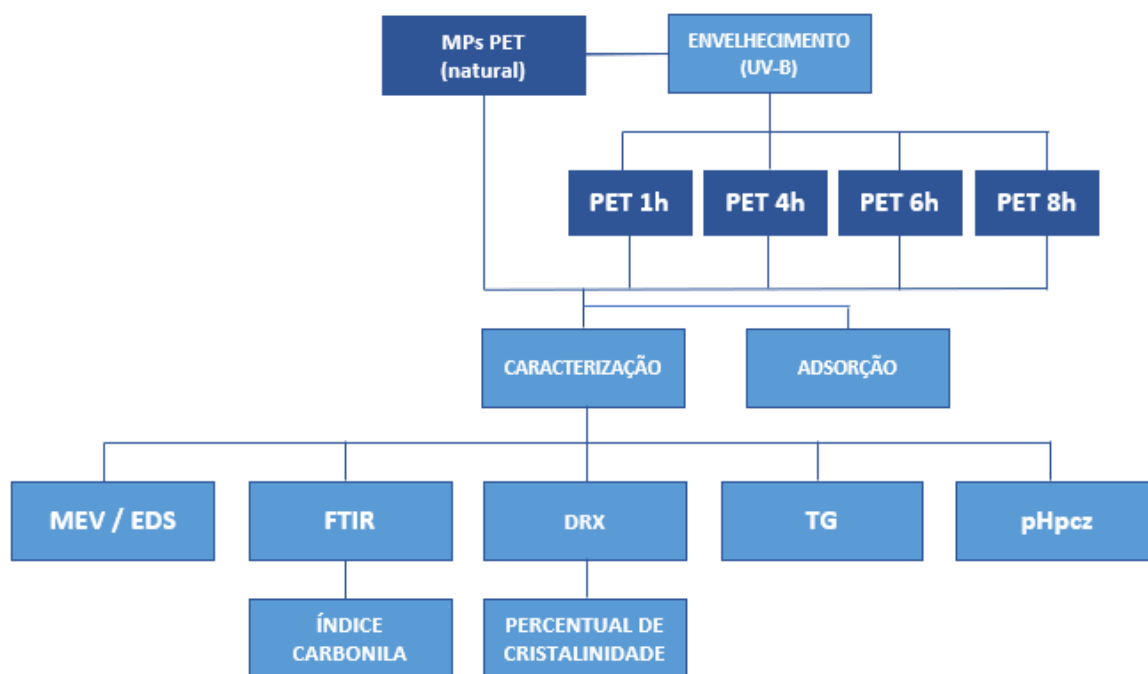
O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) corresponde ao valor do pH em que as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente se igualam, ou seja, a carga é nula. Quando a carga superficial é positiva indica que o pH é inferior ao pH_{pzc} , e quando a carga é negativa o pH é superior ao pH_{pzc} (Pinto *et al.*, 2012).

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado pela repulsão eletrostática (Toledo, *et al.*, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 8 ilustra o fluxograma com as etapas experimentais envolvidas no presente trabalho.

Figura 8 – Fluxograma das etapas experimentais da pesquisa.



Fonte: A autora (2024).

4.1 MATERIAIS

As amostras do PET micronizado, utilizado no presente trabalho, foram obtidas pela empresa MICROPET (Ribeirão Pires, SP), as quais são comercialmente utilizadas em produtos de moda e vestuário, oriundo de fibras têxteis. O material já se encontrava fracionado na faixa granulométrica entre 1 e 100 μm , logo, microplástico primário (Figura 9).

Figura 9 - PET micronizado comercial utilizado no presente trabalho.

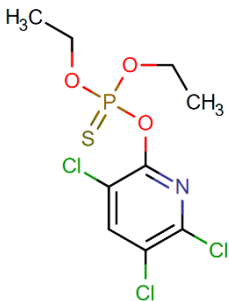


Fonte: A autora (2023).

O padrão analítico do agrotóxico utilizado nos experimentos de adsorção foi o organofosforado clorpirifós, obtido pela Sigma-Aldrich®. A estrutura química e propriedades físico-químicas do clorpirifós estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do pesticida organofosforado clorpirifós.

Nome Comum	Clorpirifós (<i>Chlorpyrifos</i>)
Nº CAS	2921-88-2
Nomenclatura Iupac	O, O-dietil O-3, 5, 6-tricloro-2-piridil fosforotiotato
Fórmula Molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Massa Molar	350 g mol ⁻¹
Grupo Químico	Organofosforados
Classe de Uso	Inseticida, formicida e acaricida
Aparência	Leve odor mercaptana, sólido cristalino, cor bronzeada
Ponto de Fusão	41 - 42 °C (97-99%)
Ponto de Ebulição	Decompõe-se antes da ebulição. A decomposição térmica 170-180 °C
Densidade Relativa	1,51 g mL ⁻¹
Solubilidade em Água	1,4 mg L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em Solventes (25 °c)	Acetona: Solúvel Hexano: 774 g L ⁻¹ Metanol: 430 g L ⁻¹

Coeficiente de Partição Log P _{ow}	4,7 a 5,3 (20 °C, pH neutro)
Estabilidade Hidrolítica	pH < 7: 72 dias (25 °C) pH = 9: 16 dias (25 °C)
Fotoestabilidade em Água (DI ₅₀)	39,9 dias (água natural do rio sob radiação solar) 29,6 dias (pH 7, radiação solar)
Fórmula Estrutural	

Fonte: Santana (2023).

4.2 ENVELHECIMENTO ACELERADO DO PET

O PET foi irradiado em câmara de envelhecimento acelerado (COMEXIM, São Paulo) com 8 lâmpadas fluorescentes UV-B (comprimento de onda na faixa de 315 nm a 280 nm) com potência de 40 W (ASTM G154) (Figuras 10A, 10B e 11). Durante o processo de envelhecimento, foram dispostos em 4 (quatro) placas de petri, (com espessura dos MPs de aproximadamente 1 cm) 10g de microplásticos em cada uma, com distância de aproximadamente 30 cm das lâmpadas, durante tempo de exposição de 1h, 4h, 6h e 8h.

A radiação UV-B foi escolhida, uma vez que os plásticos de PET têm absorção máxima para o comprimento de onda de 310 nm (Fechine, 1998). Desta forma, pode ser confirmado que o comprimento de onda crítico para degradação fotoquímica do PET corresponde a aproximadamente 310 nm. Irradiações destes comprimentos de onda resultam em rápida deterioração nas propriedades do polímero como um resultado da superfície (não do volume) do filme polimérico sofrer maior modificação fotoquímica.

Figura 10A - Câmara de envelhecimento.

A)



Fonte: A autora (2024).

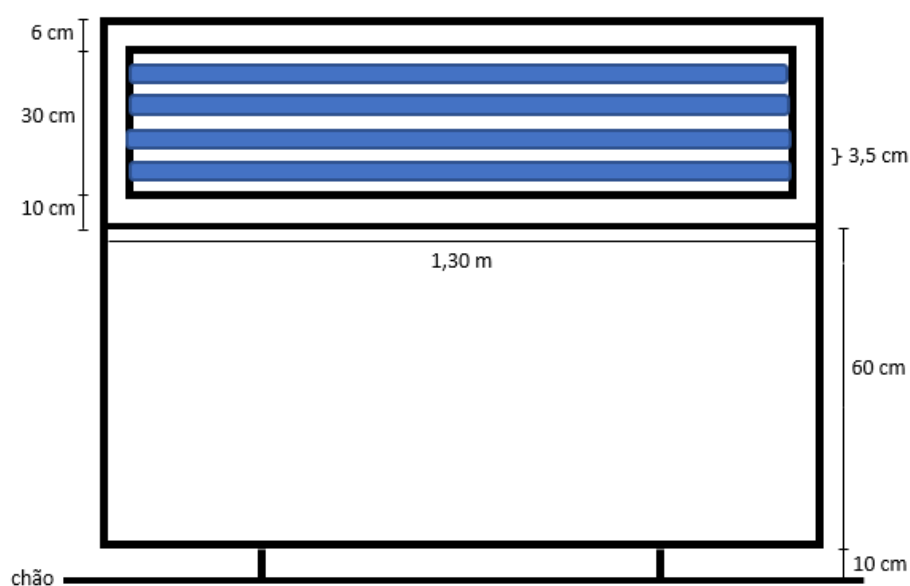
Figura 10B - Câmara de envelhecimento equipada com lâmpadas fluorescentes UV-B

B)



Fonte: Santana (2023).

Figura 11 – Dimensões do equipamento utilizado no fotoenvelhecimento.



Fonte: A autora (2024).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PET

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As amostras foram submetidas à metalização prévia com ouro, no metalizador Quanta Quorum Q150R ES, com o objetivo de evitar o acúmulo de cargas negativas e tornar a superfície condutora, possibilitando o registro das imagens no microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MA 15.

As fotomicrografias foram obtidas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Centro.

4.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Cálculo do Índice Carbonila (IC)

Para caracterização dos grupos funcionais presentes nos materiais, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier*. Os grupamentos funcionais presentes da superfície do PET natural e envelhecidos foram determinados usando o equipamento IR Tracer-100, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (Shimadzu, Japão), utilizando o método com pastilha de brometo de potássio (KBr) e prensada antes da determinação, com 64 varreduras por amostra e uma resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram determinadas na Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará.

Após obtenção dos espectros de infravermelho dos materiais estudados e do padrão analítico do PET, foi realizada a integração das bandas de absorção, utilizando o *software Origin®*, referente ao grupamento carbonila (C=O), normalmente situada entre 1850 e 1650 cm^{-1} , e da banda referente ao grupamento simétrico CH₂, normalmente situado entre 2880-2925 cm^{-1} , e as áreas das bandas foram utilizadas para determinação do índice carbonila (IC), de acordo com a Equação 1 (Wu *et al.*, 2020a):

$$IC = \frac{\text{Área da banda } 1700 \text{ cm}^{-1}}{\text{Área da banda } 2920 \text{ cm}^{-1}} \quad (\text{Eq. 1})$$

4.3.3 Difração de Raio-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade

Os materiais foram analisados no difratômetro de raios-X Shimadzu Co., modelo XRD-7000, operando a 30 kV, 30 mA, a temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios foram: 2 θ variando de 2° a 6°, passo angular de 2° e velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As análises dos resultados foram realizadas com auxílio do software X'Pert Highscore Plus (durante o período da licença gratuita).

Este ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Centro.

Após obtenção dos difratogramas, foi realizada a integração dos picos de absorção, utilizando o *software Origin®*; as áreas amorfas e cristalinas foram utilizadas para cálculo do percentual de cristalinidade dos materiais, utilizando a Equação 2 (Wu *et al.*, 2020a).

$$IC = \frac{\text{Intensidade do pico de difração do cristalino}}{\text{Intensidade do pico de difração total}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A TG do PET antes e após envelhecimento foi realizada no Departamento de Química orgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento utilizado modelo TGA Q50 TA Instruments em atmosfera de nitrogênio. A massa de amostra necessária foi de aproximadamente 10 mg, sendo colocada posteriormente sob porta-amostra de alumina, na faixa de temperatura de 25 a 900°C, com a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de ar com fluxo de 60 mL min⁻¹.

4.3.5 Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} dos materiais adsorventes foi realizada pelo método do Hlekelele *et al.*, (2019).

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,1 mol L⁻¹ para ajustar o pH da solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L⁻¹ previamente preparada. O pH foi variado em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 em pHmetro Even, modelo PHS-3E. Após os ajustes de pH, foi acondicionada massa de 1,0 g de cada material adsorvente em cada frasco de Erlenmeyer contendo 25 mL da solução de NaCl. Os frascos foram colocados na mesa de agitação orbital SOLAB modelo SL222, com rotação de 150 rpm, a temperatura de 25 °C durante 24 h.

Após o término dos ensaios, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul (gramatura de 80 g m² e, posteriormente, novamente foi determinado o pH. Com os valores de pH inicial e pH final determinados, foi possível elaborar um gráfico para visualização da faixa constante do pH. O ponto de carga zero foi determinado a partir da média dos pontos correspondentes a esta faixa.

4.4 TESTES DE ADSORÇÃO

A fim de comparar o efeito do envelhecimento do MP PET na adsorção de poluentes orgânicos, foram realizados estudos em batelada utilizando Mesa Agitadora Incubadora SHAKER SL 222 SOLAB. Os testes foram realizados em duplicatas com as condições a seguir: dosagem de 0,2 g L⁻¹ do PET foi utilizado, pesando 0,01 g de material, os quais foram adicionados aos frascos de vidros com capacidade de 125 mL, contendo 50 mL de solução sintética de clorpirifós em água destilada na concentração de 1 mg L⁻¹. Os frascos foram agitados em incubadora rotatória a temperatura de 30 °C, pH = 7,0, durante 24 horas a 170 rpm (Figura 12). Após 24 horas, as amostras foram filtradas em filtros PTFE 0,25 µm e o filtrado foi analisado no HPLC/DAD. A capacidade de adsorção (Q) foi calculada utilizando a Equação 3.

$$Q = \frac{V \times (C_o - C_e)}{w} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde:

Q é a quantidade de pesticida adsorvida em mg por g de adsorvente, V é o volume da solução (L), C_o é a concentração inicial do pesticida (mg L⁻¹), C_e é a concentração final (mg L⁻¹) e w é a massa do adsorvente (g).

Figura 12 - Mesa agitadora utilizada nos experimentos de adsorção.



Fonte A autora (2024).

4.5 QUANTIFICAÇÃO DO CLORPIRIFÓS

A identificação e quantificação do clorpirifós presentes nas amostras filtradas antes e após adsorção foram realizadas utilizando-se um Cromatógrafo Líquido Agilent 1260 Infinity (Figura 13) com detector por arranjo de diodo (DAD G4212B) (230 nm), bomba quaternária G1311B, forno (G1316A), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4 μ m), com eluição gradiente (ACN/H₂O): 0 min - 60% ACN; 20 min - 90%ACN e 30 min - 90%ACN, fluxo de 0,8 mL min⁻¹. A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 20 μ L. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA) do departamento de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/CT

Foram construídas curvas analíticas na faixa de concentração de 0,5 a 5 mg L⁻¹ em água para quantificação dos agrotóxicos antes e após adsorção. A curva com os valores médios obtidos pode ser visualizada no Apêndice A.

Figura 13 - Imagem do cromatógrafo líquido utilizado na detecção do pesticida.



Fonte: UTFPR - LAMEAA (2024).

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados referentes aos testes de índice carbonila, percentual de cristalinidade e testes de adsorção foram organizados em planilhas do software Microsoft Excel[®] e analisados com emprego do teste t de *Student* de medidas repetidas com o objetivo de estimar se houve diferença significativa entre as médias dos testes. O nível de significância (α) adotado foi de 5% e, portanto, um intervalo de confiança de 95% foi assumido para a diferença das médias

encontradas. Em todos os casos, o valor-p foi checado para verificar se os resultados foram significativos ou provenientes do acaso.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PET

Após procedimentos de fotodegradação, os MPs PET foram retirados da câmara de radiação, e uma primeira avaliação macroscópica visual foi realizada e registrada através de câmera fotográfica digital (Figura 14).

Figura 14 - Fotografias Digitais dos MPs de PET Antes e Após Envelhecimentos.



Fonte: A autora (2023).

Como apresentado na Figura 14, não foi possível observar, macroscopicamente, mudanças na coloração, estrutura ou até mesmo textura nos materiais, os quais foram então encaminhados para análise de MEV, para melhor avaliação.

Mudanças morfológicas visuais não são comumente observadas em materiais poliméricos fotodegradados (Santana, 2023). Entretanto, essas mudanças podem ocorrer, o que dependerá de alguns fatores, como: natureza do plástico fotodegradado, tipo da radiação e lâmpada utilizada (UV-A, UV-B, UV-C, entre outras). Ouyang et al. (2022) observou mudanças

macroscópicas em microplásticos de PVC fotodegradados com lâmpadas UV-C (radiação de maior intensidade). Santana (2023), em seus estudos de fotodegradação utilizando a mesma câmara e lâmpadas do presente estudo em microplástico de polietileno (PE), também não observou mudanças visuais nos microplásticos após fotoenvelhecimento.

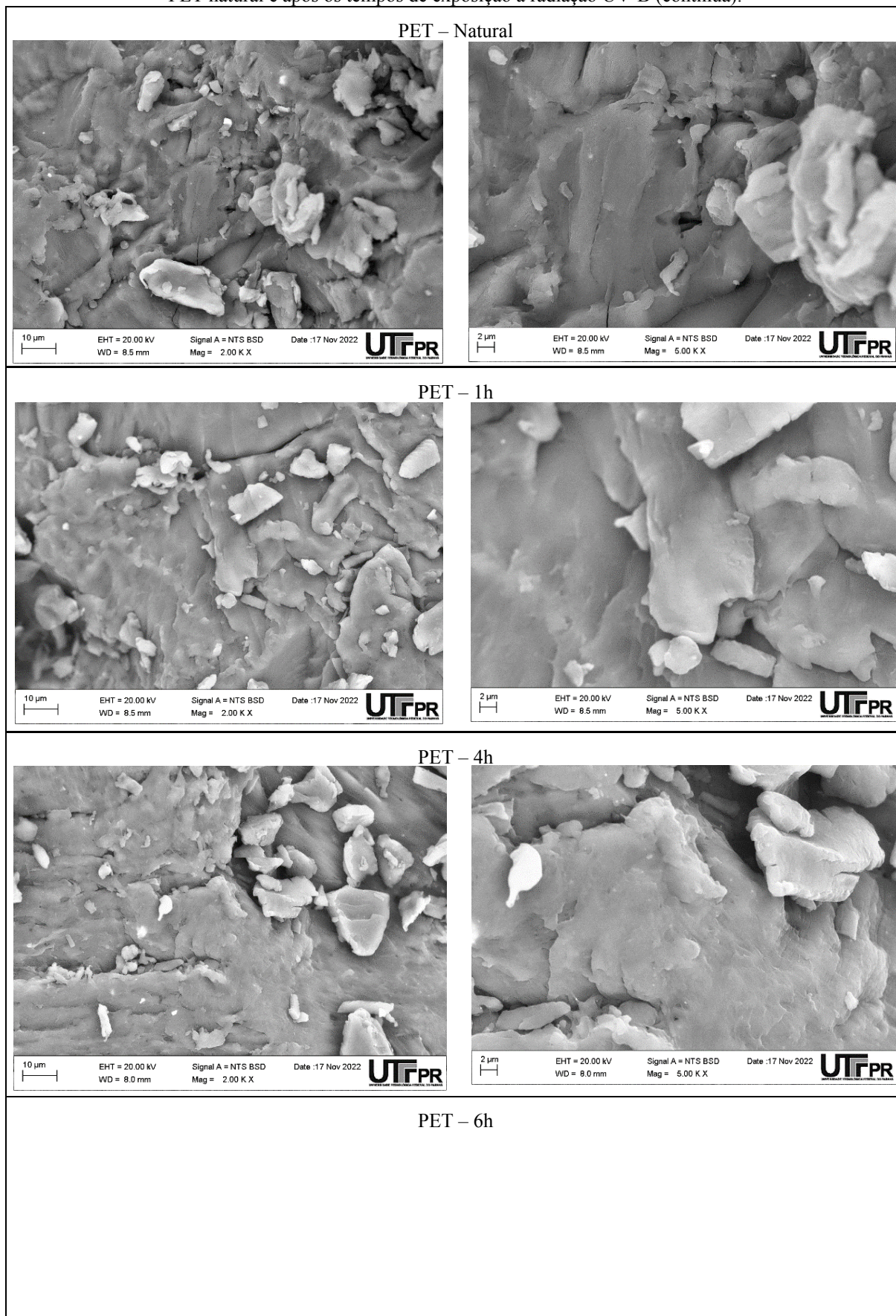
Silva (2021), em seus estudos sobre influência do índice de radiação ultravioleta e salinidade na degradação de microplásticos Polipropileno, Poliestireno e etileno acetato de vinila (EVA), também não observou mudanças macroscópicas após fotodegradação acelerada desses plásticos em diferentes tempos (de 2 a 30h) expostos à radiação ultravioleta.

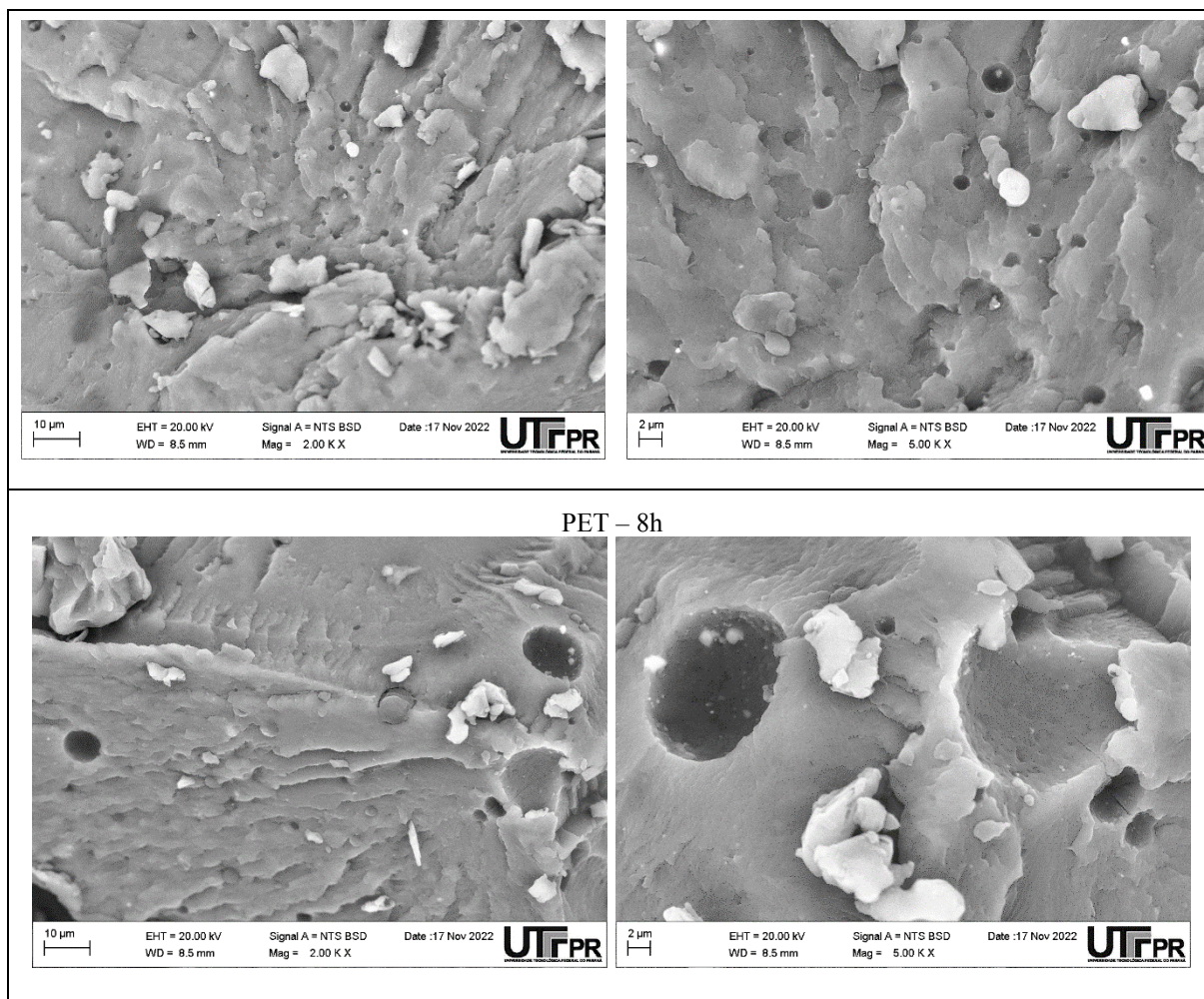
Alguns trabalhos, entretanto, utilizando os processos de fotodegradação em filmes de PET observaram um amarelamento nas amostras, de acordo com os autores, este efeito é resultado da formação de grupos quinonas e diquinonas (Fechine, 1998).

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As amostras de microplásticos antes e após envelhecimentos foram encaminhados para análise de MEV a fim de observar possíveis mudanças morfológicas no material. As micrografias estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) magnitudes de 2000x e 5000x dos MPs de PET natural e após os tempos de exposição à radiação UV-B (contínua).





Fonte: A autora (2023).

De acordo com as micrografias dos materiais, é possível observar que o PET natural possui uma superfície heterogênea, e, em alguns pontos, com aglomerados de partículas, sem forma regular, típicos de materiais amorfos ou semicristalinos, com superfície relativamente lisa (He *et al.*, 2023). Após ensaios de fotodegradação, foi possível observar mudanças superficiais com aumento da rugosidade e presença de poros/cavidades bem nítidas nas amostras envelhecidas com 6 e 8h de exposição à radiação, para os tempos menores, não se observou mudanças significativas, fato já esperado, pois a degradação dos polímeros depende da duração da exposição à radiação UV (Barros, 2001).

He *et al.* (2023) ao estudarem os mecanismos de fotoenvelhecimento de microplásticos PET num ambiente aquático utilizando lâmpadas de mercúrio (300 W) em reator fotoquímico em diferentes tempos (3, 6, 12, 24, 48, 96 e 384 h) observaram aumento da rugosidade na superfície do PET após exposto a radiação.

Santana (2023) também observou mudanças morfológicas em microplástico de polietileno envelhecido, sob as mesmas condições do presente trabalho. Segundo a autora, foi

possível notar ausência de uma forma regular ou de um arranjo tridimensional bem definido, aumento da rugosidade e aparecimento de cavidades, com diâmetros variando entre 100 – 300 μm^2 , implicando em degradação superficial do material já para as primeiras horas do fotoenvelhecimento. Para o presente trabalho, essa mudança morfológica também foi observada, porém apenas nos materiais fotoenvelhecidos em 6 e 8h de exposição ao UV-B. Essa diferença pode estar relacionada a cristalinidade do Polietileno, que é um plástico mais cristalino que o PET (Rabello, 2023).

Na análise qualitativa por EDS também foi realizada para identificar a presença de elementos químicos (%) nas amostras de PET antes e após envelhecimento, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) nas amostras de PET antes e após envelhecimento.

Elemento	PET	PET-1h	PET-4h	PET-6h	PET-8h
C	61,81	62,42	63,40	61,98	61,80
O	38,19	37,58	36,47	37,74	38,09

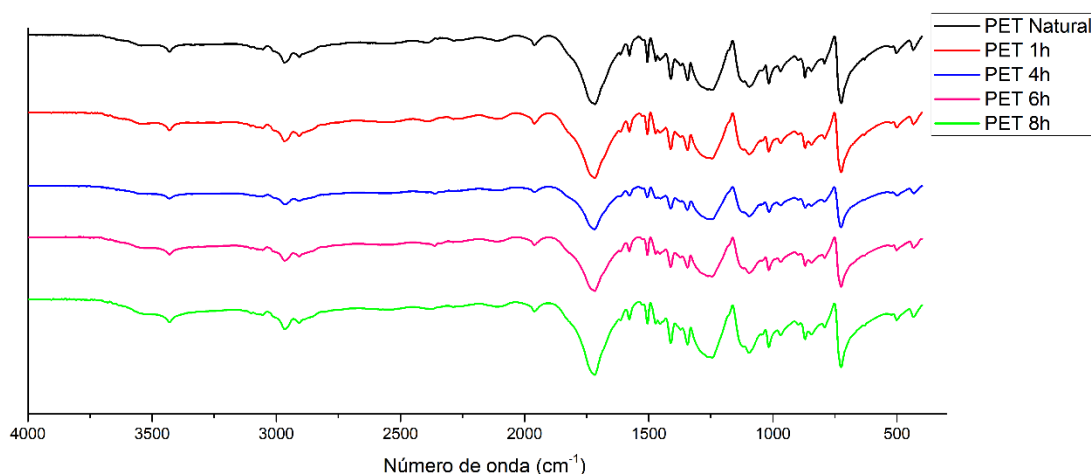
Fonte: A autora (2023).

A partir dos resultados de EDS, não foi possível observar mudança nos teores de oxigênio nos diferentes materiais, o que era esperado, pois o EDS é uma análise semiquantitativa.

5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho e Cálculo do Índice Carbonila (IC)

Na Figura 16 encontram-se os espectros de absorção na região do infravermelho do MPs PET natural e fotoenvelhecidos.

Figura 16 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos PET natural e envelhecidos com UV-B em diferentes tempos de exposição.



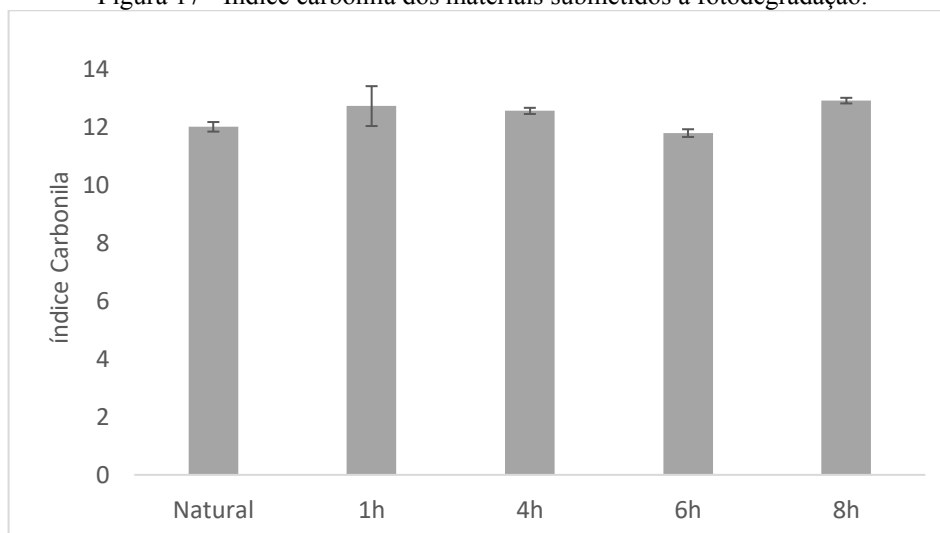
Fonte: A autora (2023).

As principais bandas de absorção no espectro de FTIR de PET foram atribuídas como se segue, as bandas de absorção de $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ são atribuíveis ao alongamento das ligações -CH- aromático e alifático, a banda em 1720 cm^{-1} ao alongamento do grupo carbônio da ligação éster, as bandas de 1300 e 1100 cm^{-1} aos alongamentos do grupo metileno ligado ao O do éster, 1090 cm^{-1} para o grupo metileno e em 1016 e 725 cm^{-1} às bandas de aromáticos. Muitas das bandas de intensidade média e fraca são atribuídas às configurações da cadeia do polímero (Chen, 2013).

Para os todos os materiais estudados, bandas próximas ao número de onda 1720 cm^{-1} , correspondente aos grupamentos carbonilas (C=O), foram observadas, como esperado, uma vez que o PET já apresenta em sua estrutura química esse tipo de grupamento, entretanto, é possível observar aumento na intensidade dessa banda, para os materiais fotoenvelhecidos, principalmente para o PET-8h, podendo indicar que os materiais sofreram oxidação após irradiação UV-B.

Para comprovar tal efeito, os índices carbonila (IC), o qual apresenta-se como um indicador do grau de envelhecimento de plásticos baseando-se no resultado da mudança química do material após oxidação (Wu *et al.*, 2020a), foram calculados utilizando a Equação 1 e estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Índice carbonila dos materiais submetidos à fotodegradação.



Fonte: A autora (2023).

No presente estudo, o IC foi calculado a partir da integração das bandas referentes aos grupamentos carbonilas (1720 cm^{-1}) e CH_2 simétricos (2900 cm^{-1}) dos espectros de FTIR como uma ferramenta para monitorar as modificações da superfície dos MP de PET envelhecidos nos diferentes tempos de exposição. Foi possível observar aumento no valor do IC com o aumento da exposição à radiação UV-B, com exceção para o PET-6h, os quais aumentaram de $12,00 \pm 0,17$ (PET natural) para $12,72 \pm 0,69$ (PET 1h); $12,55 \pm 0,11$ (PET 4h); $11,79 \pm 0,13$ (PET 6h) e $12,91 \pm 0,10$ (PET 8h), podendo indicar incremento de grupamentos contendo oxigênio nas amostras após processo de envelhecimento. Santana (2023) também observou comportamento similar em seu trabalho de fotoenvelhecimento em Polietileno. Foi realizado o teste ANOVA para nível de significância de 0,05 e foi possível concluir que há diferença estatística entre as variâncias obtidas, pois $F_{\text{valor}} > F_{\text{crit}}$ (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores do teste estatístico ANOVA para os testes de índice carbonila.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,7425601	4	0,68564	4,248033	0,028948	3,47805
Dentro dos grupos	1,6140177	10	0,161402			
Total	4,3565777	14				

Fonte: A autora (2023).

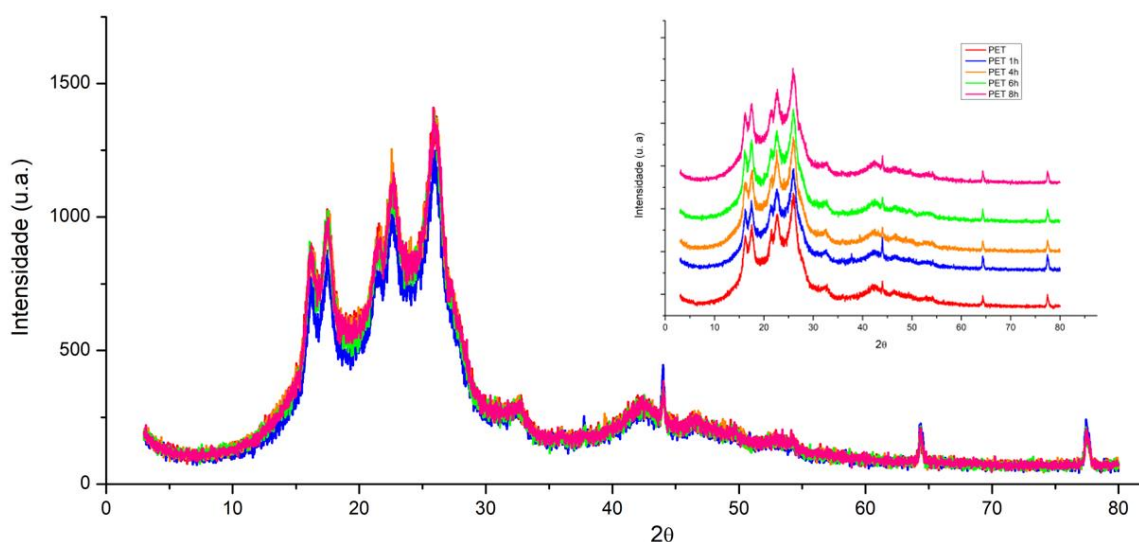
O teste t de Student foi aplicado a fim de avaliar se há diferença significativa entre as médias, e, foi possível observar diferença significativa para os materiais envelhecido após 4h de exposição à radiação UV-B, quando comparados com PET-natural, com exceção do PET-

6h (Apêndice B), ou seja, os materiais envelhecidos com 4 e 8h de exposição à radiação mostraram-se estatisticamente diferentes quanto aos valores do índice carbonila. Foi possível observar que o material envelhecido com 6h de exposição não seguiu o padrão dos outros materiais envelhecidos, o que pode ser atribuído ao próprio processo de envelhecimento na câmara, que possivelmente não envelheceu de forma homogênea os materiais.

5.1.3 Difração de Raio-X (DRX) e Percentual de Cristalinidade

As estruturas cristalinas dos MPs PET antes e após envelhecimento foram investigadas através da técnica de difração de Raios-X e os difratogramas podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18 - Difratogramas de Raios X antes e após a fotoenvelhecimento dos microplásticos PET.



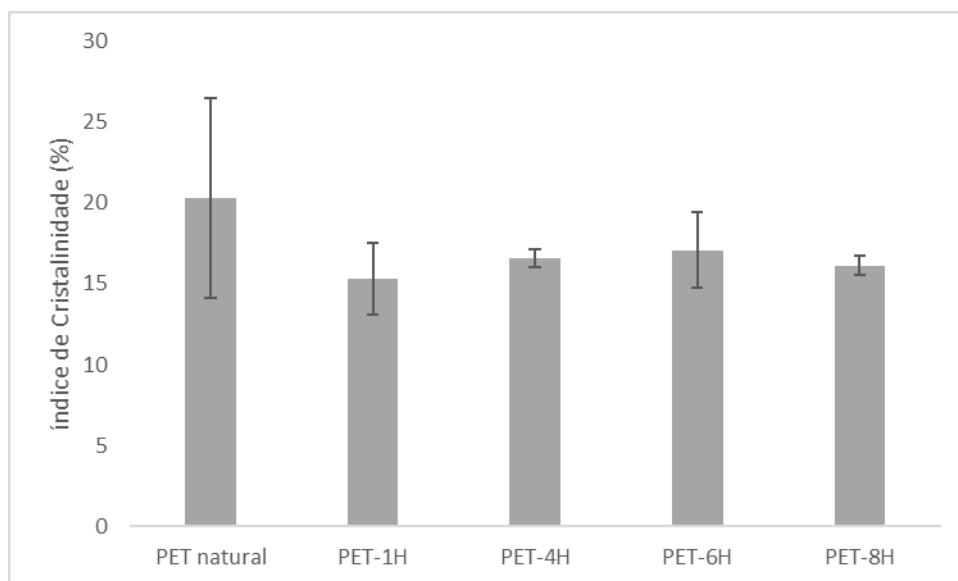
Fonte: A autora (2023).

De acordo com Johnson (1959), o difratograma do polímero parcialmente cristalino de PET tem três picos cristalinos característicos que ocorrem em $2\theta = 17,0; 22,5$ e $25,5$, os quais correspondem aos espaçamentos laterais na estrutura cristalina de 5,21, 3,95 e 3,49 Å, respectivamente. Esses três picos também foram observados no presente trabalho (Figura 19), comprovando que o microplástico comercial utilizado na pesquisa é o PET.

Apenas pela comparação visual dos difratogramas apresentados não é possível afirmar aumento ou diminuição das fases cristalinas dos materiais após fotoenvelhecimento, para isso

foram realizados os cálculos do percentual (grau) de cristalinidade, obtida a partir da Equação 2, cujo dados estão apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Percentual de cristalinidade (%) dos MPs antes e após envelhecimento.



Fonte: A autora (2023).

Foi possível observar redução do percentual de cristalinidade dos PET fotodegradados quando comparados com o PET natural (Figura 19), indicando que não houve mudança estrutural dos polímeros após processo de fotoenvelhecimento. Alguns trabalhos reportaram redução da cristalinidade de alguns polímeros, após eles serem submetidos a processos de fotodegradação (Kostoski; Stojanovic, 1995; Fachine; Souto-Maior, 2002). Fachine; Souto-Maior (2002) investigaram os efeitos da fotodegradação acelerada na estrutura de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET) com lâmpadas fluorescentes UV-A durante períodos de até 1020 horas, os autores observaram redução da cristalinidade dos PETs após processo de fotodegradação.

Entretanto, outros trabalhos também revelam que pode haver um aumento da cristalinidade de polímeros semicristalinos, como o PET, isso ocorre devido a cisão das cadeias de ligação “emaranhadas” na fase amorfa do polímero, o que pode levar a uma reorganização dessas ligações na fase cristalina, resultando no aumento da cristalinidade, processo conhecido como *chemi-crystallization* (Fachine; Souto-Maior, 2002), esse efeito foi observado em trabalhos com Polipropileno (Rabello; White, 1997; Mani *et al.*, 1994), polietileno (Albetsson *et al.*, Khan; Hamid, 1995) e outros polímeros (George; O’shea, 1990; Fisher; Corelli, 1981).

Foi realizado o teste ANOVA para nível de significância de 0,05 e foi possível concluir que não há diferença estatística entre as variâncias obtidas, pois $F_{\text{valor}} < F_{\text{crit}}$ (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores do teste estatístico ANOVA para os testes de percentual de cristalinidade.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	43,2167	4	10,80417667	0,734520969	0,58903	3,47804969
Dentro dos grupos	147,091	10	14,70914667			
Total	190,308	14				

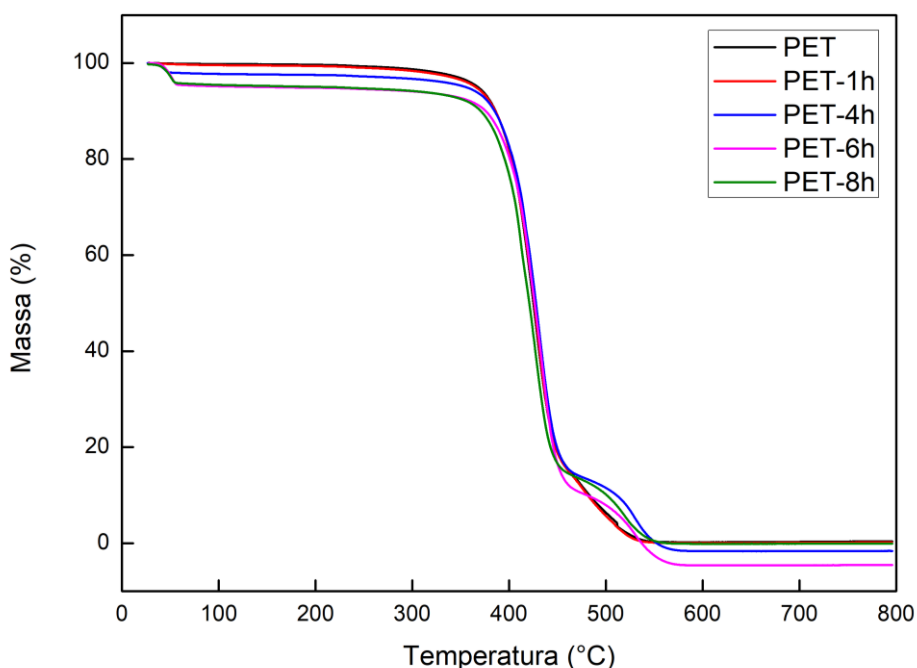
Fonte: A autora (2023).

O teste t de Student foi aplicado a fim de avaliar se há diferença significativa entre as médias, e, foi possível observar que não há diferença significativa para os materiais envelhecidos, quando comparados com PET-natural (Apêndice C), logo o fotoenvelhecimento acelerado em câmara UV-B, utilizadas no presente trabalho, não alterou a cristalinidade dos materiais.

5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada no presente trabalho com objetivo de avaliar a variação da massa do MPs com aumento da temperatura, a fim de avaliar o efeito do fotoenvelhecimento com possíveis mudanças na estabilidade térmica dos materiais. As curvas termogravimétricas podem ser observadas na Figura 20.

Figura 20 - Curvas Termogravimétricas.



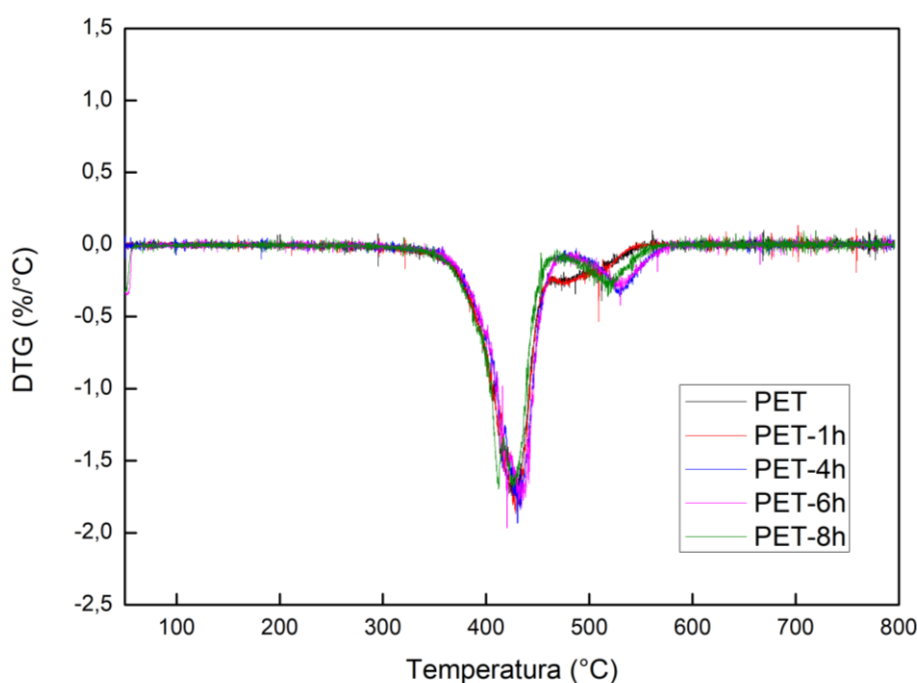
Fonte: A autora (2023).

De acordo com as curvas obtidas, foi possível observar, para o PET natural e o PET-1h tiveram termogramas similares com apenas uma etapa de degradação, com temperaturas *onset* (T_{ONSET}) (temperaturas de início do processo de degradação) em torno de 370 °C, apresentando perdas de massas acima de 99,6% nessa única etapa de degradação. Essa temperatura de degradação térmica é compatível com o PET, referente a oxidação do ácido tereftálico e do etileno glicol.

Já para os outros materiais expostos a maiores tempos de envelhecimento (PET-4h; PET-6h e PET-8h) é possível observar mudanças mais significativas do comportamento dos termogramas, com aparecimento de um segundo pico de degradação com T_{ONSET} próximo a 460 °C.

Os gráficos de DTG nos possibilitam visualizar melhor essas diferenças entre as amostras (Figura 21).

Figura 21 - Gráfico de DTG.



Fonte: A autora (2023).

De acordo com as curvas de DTG, é possível observar que para o PET e PET-1h as temperaturas de maior velocidade de degradação do material foram de 427,17 e 429,23 °C, respectivamente. Já para o PET-4h, foi possível observar pequena perda de massa (2,12%) com aumento de temperatura até 400 °C, referente a perda de voláteis (monômeros que não formam parte da cadeia principal dos polímeros), e, dois picos de degradação em 430,74 °C com 84,11%

de perda de massa, seguido de perda de 15,37% de massa em 529,71 °C, comportamento similar é observado também no PET-6h e PET-8h, o que indica que não houve alteração significativa na estabilidade térmica dos materiais, após processo de fotoenvelhecimento corroborando com os dados do percentual de cristalinidade, os quais apontaram não haver mudança estrutural na fase cristalina dos materiais, após o processo de fotoenvelhecimento.

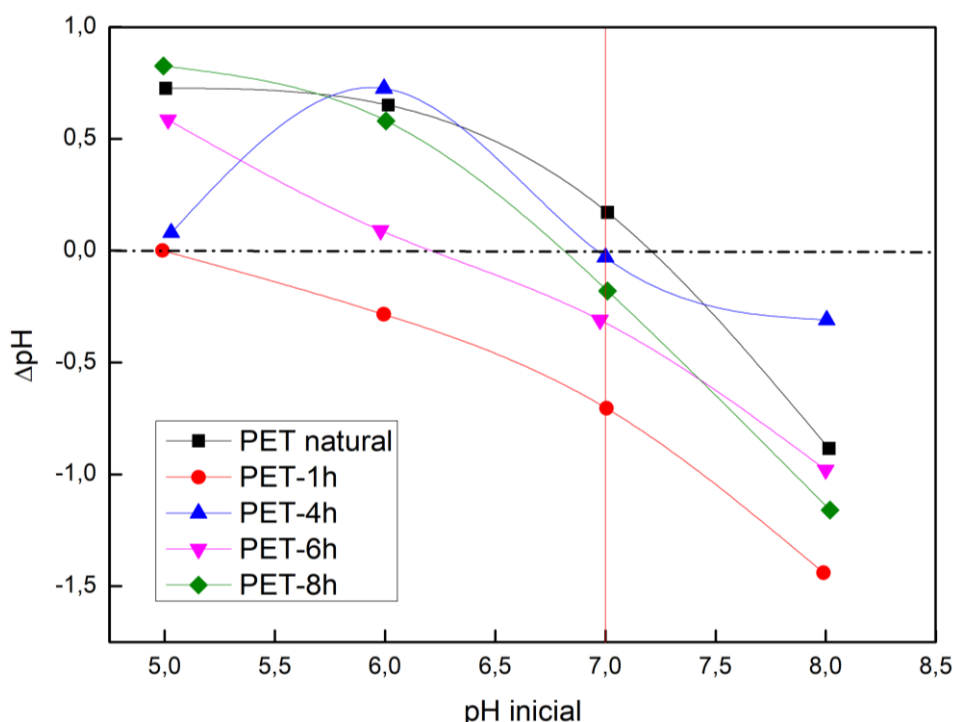
Santana (2023) observou redução nas temperaturas de conversão térmica em seus estudos de fotoenvelhecimento no microplástico cristalino polietileno (PE), indicando uma redução da estabilidade térmica, essa diferença com os resultados encontrados pode estar relacionada com o tipo de polímero, uma vez que o PET tem menor zona de cristalinidade quando comparado com o PE.

5.1.5 Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ})

Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o potencial ou ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, e quando o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente (Deolin *et al.*, 2013).

Segundo Silva *et al.* (2010), para estudos de adsorção, este parâmetro é importante porque possibilita prever a carga na superfície dos materiais em função do pH e, desta forma, avaliar em qual valor de pH a adsorção pode ocorrer de maneira mais eficiente para remoção de contaminantes.

Os resultados dos testes de pH_{PCZ} , os quais correspondem ao pH onde a curva cruza o eixo x, estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Valores de pH_{PCZ} dos MPs PET.

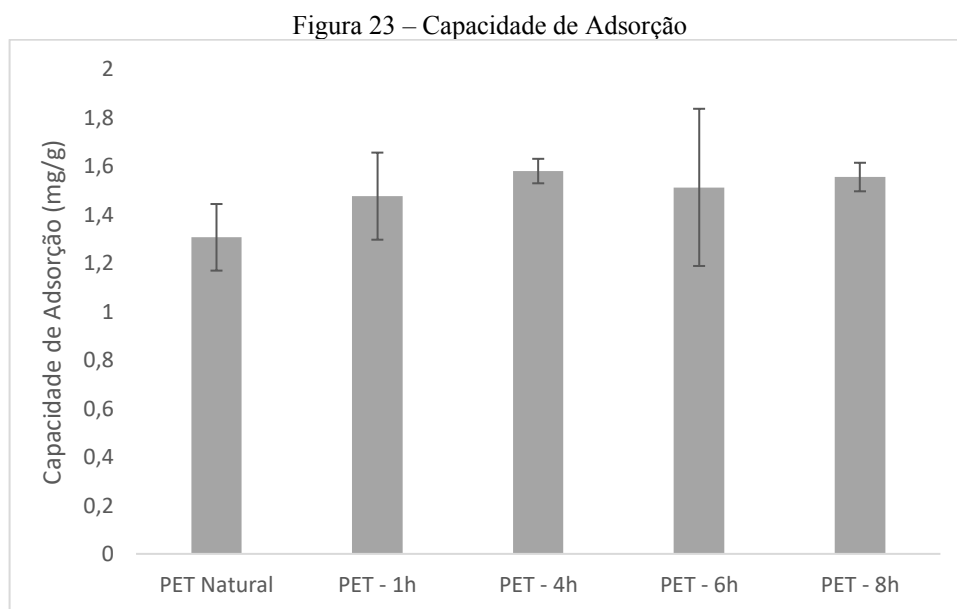
Fonte: A autora (2023).

Os valores de pH_{PCZ} encontrados foram: PET natural: 7,21; PET-1h: 5,00; PET-4h: 6,96; PET-6h: 6,21 e PET-8h: 6,81. Os dados revelam redução do pH_{PCZ} após o processo de fotodegradação, provavelmente devido ao incremento dos grupamentos δ^- ($-C=O$), após processo de envelhecimento, os quais serão confirmados pelo cálculo do índice carbonila através dos espectros na região do infravermelho. Santana (2023) em seus estudos de fotodegradação de microplástico de PE sob as mesmas condições do presente estudo, também observou redução dos valores de pH_{PCZ} após processo de fotoenvelhecimento acelerado com UV-B.

As águas naturais de superfícies apresentam pH variando de 6,0 a 8,5, intervalo adequado a manutenção da vida aquática (Peres, *et al.*, 2009). Em pH 7,0, valor utilizado nos testes de adsorção em muitos trabalhos da literatura (Lara, 2022; Santana, 2023), e, também, escolhido para o presente trabalho. Podemos observar que os MPs PET estudados adquiriram perfis eletrostáticos diferentes, enquanto o PET natural tem superfície eletrostática positiva, os PET fotodegradados mantiveram sua superfície eletrostática negativa em pH 7,0, porém com valores mais próximos da neutralidade para o PET-4h e PET-8h.

5.1.6 Adsorção do Clorpirifós em PET

A fim de avaliar o efeito da fotodegradação dos materiais de PET (natural e envelhecidos) em suas capacidades de adsorver o pesticida organofosforado clorpirifós, estudos de adsorção foram conduzidos e os resultados podem ser observados na Figura 23.



Fonte: A autora (2023).

Os resultados revelaram um incremento na capacidade de adsorção (mg g^{-1}) dos PETs envelhecidos nos tempos de 1h ($1,48 \pm 0,180$); 4h ($1,58 \pm 0,05$), 6h ($1,51 \pm 0,32$) e 8h ($1,56 \pm 0,059$) quando comparados com o PET *natural* ($1,31 \pm 0,14$).

Foi realizado o teste ANOVA para nível de significância de 0,05 e foi possível concluir que não há diferença estatística entre as variâncias obtidas, pois $F_{\text{valor}} < F_{\text{crit}}$ (Tabela 6).

Tabela 6 – Valores do teste estatístico ANOVA para os testes de adsorção.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,139845189	4	0,034961	1,077214	0,417732	3,47805
Dentro dos grupos	0,324552877	10	0,032455			
Total	0,464398066	14				

Fonte: A autora (2023).

O teste t de Student foi aplicado a fim de avaliar se há diferença significativa entre as médias, e, foi possível observar diferença significativa nos valores médios de capacidade de adsorção para os materiais envelhecido após 4h de exposição à radiação UV-B, quando

comparados com PET-natural, com exceção do PET- 6h corroborando com o comportamento obtido nos testes de índice carbonila, o que pode representar correlação entre a capacidade de adsorção e o incremento de grupos carbonilas aos PET fotoenvelhecidos (Apêndice D).

De acordo com Duan et al., (2021), os grupos contendo oxigênio, gerados durante a etapa de envelhecimento dos MP alteram a carga superficial desses materiais, aumentando a hidrofiliidade e polaridade, o que influencia a interação dos MPs com outros contaminantes do meio. Alguns trabalhos reportaram aumento da capacidade de adsorção dos MPs após fotoenvelhecimento para diversos contaminantes, tais como tetraciclina e ciprofloxacina (Johansen et al., 2019), íons metálicos (Vasconcelos, 2020; Johansen et al., 2019), pesticida (Santana, 2023). Esses trabalhos reportam que as interações entre os MPs e esses contaminantes envolvem múltiplos mecanismo (Johansen et al., 2019), geralmente, acredita-se que os MPs adsorvem os contaminantes, inicialmente através de interações hidrofóbicas do tipo π - π , e interações eletrostáticas (Liu et al., 2020).

O aumento na capacidade de adsorção dos materiais envelhecidos, também observado no presente trabalho, se dá devido as alterações morfológicas e químicas após a irradiação UV-B, conforme observados nas análises de caracterização, principalmente o MEV, FTIR e pH_{pcz} uma vez que a irradiação UV-B promoveu aumento na rugosidade e porosidade do material, aumentando a área específica de interação com o clorpirifós, além de alterar quimicamente o material. Efeito similar foi encontrado por Qingbin (2021); Yuan *et al.* (2021) e Santana (2023).

Em pH 7,0, valor utilizado nos testes de adsorção para o presente trabalho, o PET natural tem superfície eletrostática positiva, já os PETs fotodegradados mantiveram sua superfície eletrostática negativa, porém com valores mais próximos da neutralidade para o PET-4h e PET-8h, o que pode ter influenciado na dinâmica de adsorção do clorpirifós na superfície dos materiais, uma vez que os PET-4h e PET-8h mostraram valores maiores de capacidade de adsorção.

O clorpirifós, por ser uma molécula apolar teria preferência a adsorver em superfícies sólidas com as mesmas características (caso dos PET-4h e PET-8h em pH 7,0), logo as interações hidrofóbicas, parecem estar predominando no processo. Então, apesar do aumento dos grupamentos contendo oxigênio na superfície do material, aumentando a hidrofiliidade do MP, o que poderia gerar uma redução da capacidade de adsorção do material em adsorver o clorpirifós, isso não foi observado, no presente trabalho, provavelmente devido ao aumento da área de interação (aumento de rugosidade e cavidade), como indicado pela análise de MEV, favorecendo as interações hidrofóbicas e interações do tipo π - π .

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi avaliado o efeito do fotoenvelhecimento acelerado nas propriedades físicas, químicas e morfológicas do microplástico PET. Após as amostras serem retiradas da câmara de fotoenvelhecimento, foram realizadas as análises de caracterização sua capacidade em adsorver o agrotóxico clorpirifós.

A análise de MEV apresentou micrografias com mudanças morfológicas nas amostras envelhecidas com tempos de 6 e 8h, com a presença de rugosidade e poros na superfície do material. Nos tempos de envelhecimento de 1 e 4h não foi possível observar mudanças. Com isso, foi possível verificar a ocorrência de mudanças morfológicas no PET após o efeito da radiação UV-B, sendo dependente do tempo de exposição, quanto mais tempo exposto ao envelhecimento, mais alterações podem ocorrer na superfície do material.

A partir dos dados do MEV obteve-se os dados de EDS, análise que identifica a presença de elementos químicos, em porcentagem. Contudo, não foi possível observar mudança nos teores de oxigênio nos diferentes materiais, o que era esperado, pois o EDS é uma análise semiquantitativa e o material já possui oxigênio na sua estrutura molecular.

O FTIR apresentou, em todas as amostras, bandas próximas ao número de onda 1720 cm^{-1} , correspondente aos grupamentos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$). Resultado esperado, já que o PET apresenta em sua estrutura química esse tipo de grupamento. Porém, nos PETs envelhecidos, observou-se aumento na intensidade dessa banda, podendo indicar que os materiais sofreram oxidação após irradiação UV-B.

Os valores de índice carbonila aumentaram significativamente para os PET-4h e PET-8h, o que pode indicar um incremento dos grupamentos quem contém oxigênio após o processo de envelhecimento nesses materiais.

A análise de DRX investigou as estruturas cristalinas do material utilizado no presente trabalho, por meio dos difratogramas, os quais constataram que o plástico parcialmente cristalino possui três picos de cristalinidade, sendo uma característica pertinente ao polímero PET. A partir dessa informação, foram realizados os cálculos para obtenção do percentual de Cristalinidade das amostras de PET envelhecidas, os quais reduziram quando comparados ao PET natural, porém não foi significativo estatisticamente, ou seja, o fotoenvelhecimento acelerado não alterou a cristalinidade dos materiais.

A Termogravimetria avaliou a variação da massa do MPs com aumento da temperatura, a fim de avaliar possíveis mudanças na estabilidade térmica dos materiais. A partir das curvas

obtidas, observou-se que não houve mudanças significativa na estabilidade térmica dos materiais.

O pH_{PCZ} indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Os valores encontrados ficaram entre 5,00 e 7,21 e apresentaram uma redução do pH_{PCZ} após o processo de fotodegradação. Foi possível observar que os MPs PET estudados adquiriram perfis eletrostáticos diferentes, enquanto o PET natural tem superfície eletrostática positiva, os PET fotodegradados mantiveram sua superfície eletrostática negativa em pH 7,0.

Portanto, também foi possível verificar alterações nas características físicas, químicas e morfológicas no PET após o efeito da radiação UV-B, impactando diretamente na dinâmica do PET em adsorver o pesticida clorpirifós, onde foi observado aumento da capacidade de adsorção dos MPs envelhecidos quando comparadas à amostra de PET natural. Resultado esperado, já que o material envelhecido apresentou maior rugosidade, maior e porosidade e aumentou a área específica de interação com o clorpirifós, além de alterar quimicamente o material.

REFERÊNCIAS

- ALMOND, J. *et al.* **Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy.** *e-Polymers*. v.20, n. 1, p. 369–381, 9 jun. 2020.
- ALLSOPP, M.; WALTERS, A.; SANTILLO, D.; JOHNSTON, P. **Plastic debris in the world's oceans.** Amsterdã: Greenpeace International, 2006. 44 p. Acesso em: 5 jul 2023. Disponível em: <http://www.greenpeace.to/greenpeace/wp-content/uploads/2011/05/plastic_ocean_report.pdf>.
- ANDRADY, A.L. **Microplastics in the marine environment.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, n. 8, p. 1596-1605, 2011.
- BARROS, Jadilson Pereira. **Fotodegradação natural e artificial de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET).** Universidade federal da paraíba. Centro de ciências e tecnologia. Pós-graduação em eng. Química. Campina Grande/PB. 2001.
- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.** *Photosynth. Res.*, [S. l.], v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.
- CALCAGNO, Carmen IaraWalter. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais. 2007.
- CANEVAROLO Jr. **Ciência dos Polímeros.** 2^a. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- CANEVAROLO Jr., SEBASTIÃO V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- CASTRO, Luís Antônio Suíta. **Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura.** Embrapa. Pelotas: Embrapa Clima Temperado. Documentos, 93. Pelotas, RS. 2002.
- CHEMICALIZE. 2023. **Estrutura do poli (tereftalato de etileno) PET.** Acesso em: 14 ago 2023. Disponível em: <<https://chemicalize.com/welcome>>.
- CHEN, Ziyu; HAY, J. N.; JENKINS, M. J. **The thermal analysis of poly (ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy.** *Thermochimica Acta*. Volume 552, 20 January 2013, Pages 123-130.
- DEOLIN, Mara Helen da Silva; FAGNANI, Hélida Monique Cordasso; ARROYO, Pedro Augusto; BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes.** Encontro Internacional de Produção Científica. VII EPCC. 2013.
- DUAN, Jiajun; BOLAN, Nanthi; LI, Yang; DING, Shiyuan; ATUGODA, Thilakshani; VITHANAGE, Meththika; SARKAR, Binoy; TSANG, Daniel C.W.; KIRKHAM, M. B. **Weathering of microplastics and interaction with other coexisting constituents in terrestrial and aquatic environments.** *Water Research*. 2021.

DUARTE, Izarelle da Silva. **Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura Molecular do pet**. Universidade federal de campina grande. Centro de ciências e tecnologia Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. Campina Grande. 2013.

DUVAL, D. E. **Environmental Degradation of PET and Its Potential Effect on Long-Term Mechanical Properties of Oriented PET Products**, Polym-Plast. Technol. Eng., 34, 227-242, 1995.

FECHINE, G. J. M.; SOUTO-MAIOR, R. M. Structural changes during photodegradation **of poly (ethylene terephthalate)**. Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Brazil. Journal of Materials Science 37. 2002.

FECHINE, G. J. M. **Fotodegradação de termoplásticos semicristalinos**. Universidade Federal da Paraíba. Dissertação de Mestrado. 1998.

FENDALL, L.S.; SEWELL, M.A. **Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, n.8, p. 1225-1228, 2009.

FERRACINI, V. L. **Agricultura e Meio Ambiente: Resíduos**. 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agricultura-e-meioambiente/qualidade/residuos>>. Acesso em 05 dez. 2023.

FISHER, W. Keith; CORELLI, J. C. **Effect of ionizing radiation on the chemical composition, crystalline content and structure, and flow properties of polytetrafluoroethylene**. Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry. 1981.

GEORGE, A.; O'SHEA M. S. **The effect of morphology on the environmental degradation of nylon 6 under tensile load**. Polymer Degradation Stability. Vol. 28. 1990.

GODINHO, Iasmin Ferreira da Cruz. **Ecotoxicidade do plástico em ambiente marinho – contributos para um modelo de impacto ambiental**. Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente. IPL Escola superior de tecnologia e gestão. Instituto Politécnico de Leiria. Leiria, 2020.

GUIMARÃES, Paulo Vitor. **Caracterização de embalagens pet com aditivos absorvedores de raios UV**. Universidade Federal de Alfenas. Campus Poços de Caldas. MG. 2016.

GUO, Xuan; WANG, Jianlong; Mar. Pollut. Bull. **The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review**. Marine Pollution Bulletin. 2019. 142, 1–14

HE, Huan; LIU, Kunqian; GUO, Ziwei; LI, Fan; LIAO, Zhicheng; YANG, Xiaoxia; REN, Xiaomin; HUANG, Huang; HUANG, Bin; PAN, Xuejun. **Photoaging mechanisms of microplastics mediated by dissolved organic matter in an iron-rich aquatic environment**. Science of the total Environment. 2023.

HLEKELELE, Lerato; NOMADOLO, Nomvuyo; SETSHEDI, Katlego Z.; MOFOKENG, Lethula E.; CHETTY, Avashnee; CHAUKE, Vongani P. **Synthesis and characterization of polyaniline, polypyrrole and zero-valent iron-based materials for the adsorptive and oxidative removal of bisphenol-A from aqueous solution**. Journal RSC Advances. Issue 25, 2019.

Horie, K.; Barón, M.; Fox, R. B.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlidal, J.; Wilks, E. S.; Work, W. **J. Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003)**. Pure and Applied Chemistry 2004, 76, 889.

JOHANSEN, Mathew P.; CRESSWELL, Tom; DAVIS, Joel; HOWARD, Daryl L., HOWELL, Nicholas R., PRENTICE, Emily. Biofilm-enhanced adsorption of strong and weak cations onto different microplastic sample types: Use of spectroscopy, microscopy and radiotracer methods. Water Research. Volume 158, 1 July 2019, Pages 392-400

JOHNSON, James E. X-Ray **Diffraction Studies of the Crystallinity in Polyethylene Terephthalate**. Journal Of Applied Polymer Science. VOL. 11, ISSUE NO. 5, PAGES 205-209. 1959.

KHAN, Javaid H.; HAMID, S.Halim. **Durability of HALS-stabilized polyethylene film in a greenhouse environment**. Polymer Degradation Stability. Vol. 48. 1995.

KOTOSKI, D.; STOJANOVIC, Z. **Radiation-induced crystallinity changes and melting behavior of drawn isotactic polypropylene**. Polymer Degradation Stability. Vol. 47. 1995.

LARA, Larissa Zacher. **Microplásticos de poliamida e desreguladores endócrinos: influência de fatores ambientais e da fotodegradação**. Universidade federal do Rio Grande do Sul. Instituto de química. Programa de pós-graduação em química. Dissertação de Mestrado. 2022.

LIU, S., SHI, J., WANG, J., DAI, Y., LI, H., LI, J., LIU, X., CHEN, X., WANG, Z., & ZHANG, P. **Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review**. Frontiers in Microbiology, v. 12, p. 652520, 2021.

LIU, Guangzhou; ZHU, Zhilin; YANG, Yuxin; SUN, Yiran; YU, Fei; MA, Jie. **Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater**. Environmental Pollution. Vol. 246. Pages 26 – 33. 2019.

Liu, P., Lu, K., Li, J., Wu, X., Qian, L., Wang, M., Gao, S., 2020a. **Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: adsorption mechanism and role of aging intermediates**. J. Hazard. Mater. 384, 121193.

MAGALHÃES, Bruno Henrique Ferreira. **Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia de Materiais. Curso de Engenharia de Materiais. Belo Horizonte, 2017.

MANI, R.; SINGH, R. P.; SIVARAM, S. LACOSTE, J. **Effect of UV Irradiation on The Structure of Heterophasic Ethylene-Propylene Copolymers**. Polymer Journal, Vol. 26, No. 10, pp 1132-1141. 1994.

MARTINS, Gustavo Reis; RODRIGUES, Elton Jorge da Costa; TAVARES, Maria Inês Bruno. **Revisão da literatura sobre os eventos de degradação e adsorção em microplásticos primários e secundários.** Conjecturas, ISSN: 1657-5830, Vol. 23, Nº 1. 2023.

MENA, R. L. *et al.* **Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial.** Revista Virtual de Química, v. 12, n. 4, p. 959–968, 7 jul. 2020.

MONTAGNER, Cassiana C.; DIAS, Mariana Amaral; PAIVA, Eduardo Maia, VIDAL, Cristiane. **Microplásticos: Ocorrência Ambiental e Desafios Analíticos.** Quim. Nova, Vol. 44, No. 10, 1328-1352, 2021.

MUNOZ-PINEIRO M. A. **Microplastics - Focus on Food and Health.** European Commission. 2017.

MAO, R., LANG, M., YU, X., WU, R., YANG, X., & GUO, X. **Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals.** Journal of Hazardous Materials, v. 393, p. 122515., 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira. ARI, Clecius Alves. VIDAL, Carla Bastos. MELO, Diego de Quadros. RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção. Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais.** Fortaleza, CE. 2014. Imprensa Universitária.

OLIVEIRA, André Gadelha. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado.** Universidade Federal do Ceará - UFC. Dissertação de Mestrado. 2011.

OLIVEIRA, Adão; HONÓRIO, Leandro; MATOS, Mayara; SOUZA, João. **Desenvolvimento**

de metodologias analíticas para determinação de clorpirifós em amostras aquosas empregando a microextração líquido-líquido dispersiva seguida por HPLC-UV. Química Nova, [S.L.], v. 1, n. 43, p. 9-15, jan. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

OUYANG, Zhuozhi; ZHANG, Zhiping; JING, Yao; BAI, Linjie; ZHAO, Manyi; HAO, Xinrui; LI, Xiaoqin; GUO, Xuetao. **The photo-aging of polyvinyl chloride microplastics under different UV irradiations.** Gondwana Research. Vol. 108. 2022.

PAPPIS, Thatiane; KAPUSTA, Simone Caterina; OJEDA, Telmo. **Metodologia de extração de microplásticos associados a sedimentos de ambientes de água doce.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – *Campus* Porto Alegre – Porto Alegre (RS), Brasil. Eng Sanit Ambient | v.26 n.4 | jul/ago 2021 | 749-756.

PERES, Verônica Nogueira; COELHO, Luciana Melo; FERREIRA, Idelvone Mendes. **Avaliação da qualidade da água superficial da microbacia do córrego fundo - catalão (GO).** Universidade Federal de Goiás. Revista de ciências ambientais, Canoas, v.3, n.2, p. 67 a 85 2009.

PINHATTI, Victor Carrera. **Microplástico: um contaminante invisível.** Universidade Federal de São Carlos. Centro de ciências exatas e de tecnologia. Departamento de engenharia de materiais. 2022.

PINHO, Eleandro Baptista. **Análise técnica do uso de resíduos de poli (tereftalato de etileno) (PET) na indústria têxtil.** Universidade do Estado do Rio de Janeiro. UERJ. Centro de Tecnologia e Ciências. Nova Friburgo. RJ. 2011.

PINTO, R. L. S.; SILVA, K. C. S.; CARDOSO, D. N. P.; MACÊDO, E. N.; FELIPE, A. M. P. **Determinação do ponto de carga zero da bauxita da região nordeste do Pará.** Laboratório de Reologia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Cerâmica 58 (2012) 465-467.

RABELLO, Marcelo Silveira. **Estrutura e Propriedades de Polímeros.** Livro didático e E-Guide. 2ª edição. Campina Grande - PB. 2023.

RABELLO, M. S; WHITE, J. R. **Photodegradation of polypropylene containing a nucleating agente.** Applied Polymer Science. 64. 1997.

RESENDE, Fernando Luís Pacheco. **Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa.** Universidade estadual de campinas. Faculdade de engenharia mecânica. Comissão de pós-graduação em engenharia mecânica. Campinas, SP. 2003.

RODRIGUES, Aline Cristina Ferreira. **Estudo de variações bioquímicas e morfológicas induzidas por pesticidas organofosforado e carbamato em tilápia (Oreochromis niloticus) e cascudo (Pterygoplichthys anisitsi), como biomarcadores de contaminação ambiental.** 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biologia Animal, Universidade Estadual Paulista - Unesp, São José do Rio Preto: SP.

ROE, R. **X-ray diffraction.** Encyclopedia of Polimer Science and Engineering. Vol 17. Nova York, 1985.

ROMÃO, Wanderson; SPIINACÉ, Márcia A. S.; PAOLI, Marco-A. **Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem.** Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROSA, D. dos Santos; AGNELLI, J. A. M.; VOLPONI, J. E.; MEI, L. H. I. **Metodologia para Mapeamento de Microclimas – Aspectos Relevantes na Avaliação do Desempenho de Produtos Plásticos.** I SEDEM AT, Fortaleza - 1997.

SANTANA, Giuliana Buzelli. **Efeito do fotoenvelhecimento do microplástico polietileno na adsorção do pesticida clorpirifós.** Dissertação de mestrado. Universidade tecnológica federal do Paraná. Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia ambiental. Curitiba, 2023.

SILVA, Luana Freire. **Influência do índice de radiação Ultravioleta e salinidade na Degradação de microplásticos.** Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Rio Grande, RS. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre. 2021.

SINDIVEG, Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal. **Área tratada contra cigarrinha no milho dobra em 2022, projeta Sindiveg**. 2022. Revista Cultivar. Disponível em: < <https://revistacultivar.com.br/noticias/area-tratada-contra-cigarrinha-no-milho-dobra-em-2022-projeta-sindiveg> >. Acesso em 05 dez. 2023.

SOARES JUNIOR, A. B. **Produção do poli (tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados**. 2010. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

TEUTEN, E.L.; SAQUING, J.M.; KNAPPE, D.R.U.; BARLAZ, M.A.; JONSSON, S.; BJÖRN, A.; ROWLAND, S.J.; THOMPSON, R.C.; GALLOWAY, T.S.; YAMASHITA, R.; OCHI, D.; WATANUKI, Y.; MOORE, C.; VIET, P.H.; TANA, T.S.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; ZAKARIA, M.P.; AKKHAVONG, K.; OGATA, Y.; HIRAI, H.; IWASA, S.; MIZUKAWA, K.; HAGINO, Y.; IMAMURA, A.; SAHA, M.; TAKADA, H. **Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, v. 364, n. 1526, p. 2027-2045, 2009.

UTFPR. LAMMEA. **Equipamentos. Cromatógrafo**. 2022. Acesso em: 01 set 2023. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/pesquisa-e-pos-graduacao/laboratorios-multiusuarios/laboratorios/laboratorio-multiusuario-de-equipamentos-e-analises-ambientais-lameaa/equipamentos>>.

VARGAS, Julia Gabriela Matos; SILVA, Vinicius Bueno; OLIVEIRA, Lílían Karla; MOLINA, Eduardo Ferreira. **Microplásticos: uso na indústria cosmética e impactos no ambiente aquático**. Universidade de Franca – SP, Brasil. Instituto Federal de São Paulo, Campus Barretos – SP, Brasil. 2022.

VASCONCELOS NETO, Joaquim Rodrigues. **Estudo dos mecanismos de adsorção dos metais Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em microplástico de polietileno**. Universidade Federal do Ceará. Centro de Ciências. Programa de Pós-Graduação em Química. Fortaleza. 2020.

WARD, C. P. *et al.* **Sunlight Converts Polystyrene to Carbon Dioxide and Dissolved Organic Carbon**. Environmental Science & Technology Letters, v. 6, n. 11, p. 669–674, 2019.

WELLEN, R. M. R. RABELLO, M. S. **Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens**. 2008. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2 (2008)01-09. Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais. Campina Grande, PB, 2008.

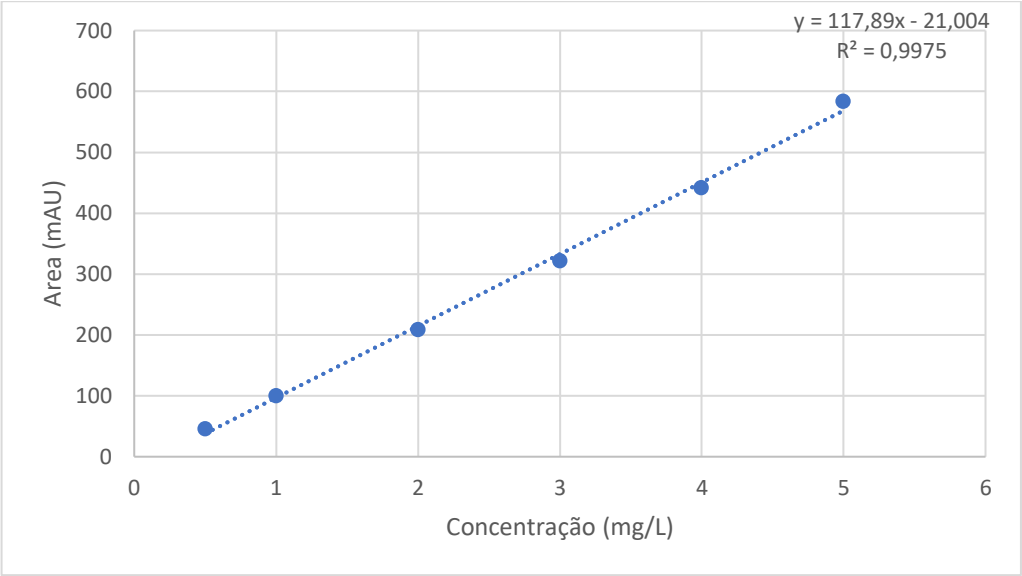
WU, Juan; XU, Pengcheng; CHEN, Qinghua; MA, Dong; GE, Wei; JIANG, Tao; CHAI, Chao. **Effects of Polymer aging on sorption of 2,2', 4,4'-tetrabromodiphenyl ether bu polystyrene microplastics**. Chemosphere 253 (2020a) 126706.

WU, Xiaowei; LIU, Peng; HUANG, Hexinyue; GAO, Shixiang. **Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: Critical effect of cátions**. Science of The Total Environment. Vol. 717. 2020b.

ZHA, F. *et al.* The aging behaviors and release of microplastics: A review. **Gondwana Research**, v. 108, p. 60–71. 2022.

ZHANG, H., WANG, J., ZHOU, B., ZHOU, Y., DAI, Z., ZHOU, Q., CHRIESTIE, P., & LUO, Y. **Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors.** *Environmental Pollution*, p. 1550–1557, 2018.

APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA DO PESTICIDA



Fonte: A autora, 2024.

APÊNDICE B – TESTES T DE STUDENT – ÍNDICE CARBONILA

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 1h

	PET natural	PET 1H
Média	12,00222253	12,71678804
Variância	0,041019182	0,708288472
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	2	
Stat t	-1,429791117	
P(T<=t) uni-caudal	0,144515413	
t crítico uni-caudal	2,91998558	
P(T<=t) bi-caudal	0,289030826	
t crítico bi-caudal	4,30265273	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 4h

	PET natural	PET 4h
Média	12,00222253	12,551269
Variância	0,041019182	0,017036
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	3	
Stat t	-3,94683782	
P(T<=t) uni-caudal	0,014502475	
t crítico uni-caudal	2,353363435	
P(T<=t) bi-caudal	0,029004951	
t crítico bi-caudal	3,182446305	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 6h

	PET natural	PET 6h
Média	12,00222253	11,78538451
Variância	0,041019182	0,026604388
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	1,444265415	
P(T<=t) uni-caudal	0,111082016	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,222164032	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 8h

	PET natural	PET 8h
Média	12,00222253	12,905249
Variância	0,041019182	0,0140607
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	3	
Stat t	-6,6644484	
P(T<=t) uni-caudal	0,003443666	
t crítico uni-caudal	2,353363435	
P(T<=t) bi-caudal	0,006887332	
t crítico bi-caudal	3,182446305	

Fonte: (Autora, 2024).

APÊNDICE C – TESTES T DE STUDENT – PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 1h

	PET natural	PET 1h
Média	20,27	15,333333
Variância	57,2299	7,3625333
Observações	3	3
Variância agrupada	32,29621667	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	1,063906858	
P(T<=t) uni-caudal	0,17366645	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,3473329	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 4h

	PET natural	PET 4h
Média	20,27	16,566667
Variância	57,2299	0,4896333
Observações	3	3
Variância agrupada	28,8597667	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	0,84429074	
P(T<=t) uni-caudal	0,22302202	
t crítico uni-caudal	2,13184679	
P(T<=t) bi-caudal	0,44604403	
t crítico bi-caudal	2,77644511	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 6h

	PET natural	PET 6h
Média	20,27	17,083333
Variância	57,2299	7,9574333
Observações	3	3
Variância agrupada	32,59366667	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	0,683621412	
P(T<=t) uni-caudal	0,265880287	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,531760574	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 8h

	PET natural	PET 8h
Média	20,27	16,123333
Variância	57,2299	0,5062333
Observações	3	3
Variância agrupada	28,8680667	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	0,94522654	
P(T<=t) uni-caudal	0,19903251	
t crítico uni-caudal	2,13184679	
P(T<=t) bi-caudal	0,39806503	
t crítico bi-caudal	2,77644511	

Fonte: (Autora, 2024).

APÊNDICE D – TESTES T DE STUDENT – ADSORÇÃO

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 1h

	PET natural	PET 1h
Média	1,23471882	1,32056148
Variância	0,00015961	0,000404411
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	3	
Stat t	-6,2606063	
P(T<=t) uni-caudal	0,0041122	
t crítico uni-caudal	2,35336343	
P(T<=t) bi-caudal	0,0082244	
t crítico bi-caudal	3,18244631	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 4h

	PET natural	PET 4h
Média	1,234718824	1,299443667
Variância	0,000159609	0,001513468
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	2	
Stat t	2,740776479	
P(T<=t) uni-caudal	0,055664517	
t crítico uni-caudal	2,91998558	
P(T<=t) bi-caudal	0,111329033	
t crítico bi-caudal	4,30265273	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 6h

	PET natural	PET 6h
Média	1,234718824	1,322484508
Variância	0,000159609	0,00029237
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
	-	
Stat t	7,150336596	
P(T<=t) uni-caudal	0,00101206	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,002024121	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Fonte: (Autora, 2024).

Teste t de Student: duas amostras presumindo variâncias diferentes – PET natural x PET 8h

	PET natural	PET 8h
Média	1,234718824	1,375385133
Variância	0,000159609	0,000825771
Observações	3	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	3	
	-	
Stat t	7,761555313	
P(T<=t) uni-caudal	0,002224496	
t crítico uni-caudal	2,353363435	
P(T<=t) bi-caudal	0,004448993	
t crítico bi-caudal	3,182446305	

Fonte: (Autora, 2024).