

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS AMBIENTAIS NA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM MICROPLÁSTICOS DE POLITEREFTALATO DE ETILENO

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.8.25.I-007>

Herlane Teixeira Andrade Silva, Renata Medici Frayne Cuba, Francisco Javier Cuba Teran

*Universidade Federal do Goiás - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária (PPGEAS), Câmpus Colemar Natal e Silva, herlane.silva@discente.ufg.br.

RESUMO

O politereftalato de etileno (PET) é um polímero sintético amplamente utilizado devido à sua resistência e versatilidade, e sua crescente presença em ambientes aquáticos suscita preocupações sobre seu potencial como vetor de contaminantes. O glifosato, o herbicida mais amplamente utilizado na agropecuária brasileira, foi selecionado como o contaminante de interesse. Os microplásticos (MPs) de PET foram obtidos a partir da fragmentação de resíduos de PET por atrito, seguido de peneiramento para selecionar partículas entre 0,1 µm e 5 mm. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em sistema de batelada utilizando uma mesa agitadora orbital a uma velocidade constante de 100 rpm, mantida a uma temperatura de 22°C ± 2°C. Os parâmetros ambientais avaliados foram pH, dosagem de MP e concentração de glifosato. Para o estudo da capacidade de adsorção do GLF nas partículas de MP, os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os efeitos do pH na adsorção do GLF revelaram que a adsorção foi mais eficiente em condições ácidas, com a maior remoção (87,57%) observada em pH 1,27. A influência da massa de MPs na adsorção de GLF demonstrou que a maior remoção (65,90%) ocorreu com a menor massa de MP utilizada (0,10 g), indicando que o aumento da massa não leva necessariamente a uma maior porcentagem de adsorção. A influência da concentração de GLF na adsorção em MPs e a avaliação da capacidade de adsorção mostraram que a adsorção aumentou com a concentração inicial de GLF até atingir um ponto de equilíbrio, sugerindo a saturação dos sítios ativos do MP. O ajuste dos dados ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,904$) indicou que a superfície dos MPs de PET apresenta heterogeneidade. O estudo destaca que a adsorção de glifosato em MPs de PET é significativamente influenciada pelo pH, pela dosagem de MP e pela concentração de GLF.

PALAVRAS-CHAVE: Microplásticos, Adsorção, Politereftalato de etileno, Glifosato, Parâmetros ambientais.

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) is a widely used synthetic polymer due to its strength and versatility, and its increasing presence in aquatic environments raises concerns about its potential as a contaminant vector. Glyphosate, the most widely used herbicide in Brazilian agriculture, was selected as the contaminant of interest. PET microplastics (MPs) were obtained from the fragmentation of PET waste by friction, followed by sieving to select particles between 0.1 µm and 5 mm. Adsorption assays were conducted in a batch system using an orbital shaker at a constant speed of 100 rpm, maintained at a temperature of 22°C ± 2°C. The environmental parameters evaluated were pH, MP dosage, and glyphosate concentration. To study the adsorption capacity of GLF onto MP particles, the obtained data were fitted to Langmuir and Freundlich models. The effects of pH on GLF adsorption revealed that adsorption was more efficient under acidic conditions, with the highest removal (87.57%) observed at pH 1.27. The influence of MP mass on GLF adsorption showed that the highest removal (65.90%) occurred with the lowest MP mass used (0.10 g), indicating that increasing the mass does not necessarily lead to a higher adsorption percentage. The influence of GLF concentration on adsorption onto MPs and the evaluation of adsorption capacity showed that adsorption increased with the initial GLF concentration until reaching an equilibrium point, suggesting the saturation of MP active sites. The data fitting to the Freundlich model ($R^2 = 0.904$) indicated that the PET MPs' surface exhibits heterogeneity. The study highlights that glyphosate adsorption onto PET MPs is significantly influenced by pH, MP dosage, and GLF concentration.

KEY WORDS: Microplastics, Adsorption, Polyethylene Terephthalate, Glyphosate, Environmental Parameters.

INTRODUÇÃO

O polietileno tereftalato (PET) é um polímero sintético amplamente utilizado na indústria devido à sua resistência mecânica, transparência e versatilidade. Produzido a partir do ácido tereftálico aromático (TPA) e do etilenoglicol (EG), o PET é um polímero polar e linear composto por unidades repetidas dessas substâncias. Seu monômero precursor é o bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) (SAHIHI et al., 2024).

No ambiente, os plásticos podem se apresentar em diferentes tamanhos, pelos quais também são classificados. A norma ISO/TR 21960:2020, intitulada Plastics – Environmental Aspects – State of Knowledge and Methodologies, publicada em 2020, caracteriza os materiais plásticos como: nanoplásticos (NP) < 1 µm, microplásticos (MP) entre 1 µm e 5 mm e macropelásticos (MaP) > 5 mm.

As partículas de MP no ambiente, principalmente em meios aquáticos, têm despertado a atenção de pesquisadores de diversas áreas, tanto pela quantidade observada quanto pelos impactos que podem causar aos ecossistemas e à saúde humana. Entre esses impactos, destaca-se a capacidade dos MPs de atuarem como vetores de contaminantes, devido à sua interação com compostos orgânicos e inorgânicos por meio de processos de adsorção (CHORMARE e KUMAR, 2022).

A persistência do PET no ambiente deve-se a características estruturais que dificultam sua biodegradação, incluindo alta hidrofobicidade, cristalinidade, fortes ligações químicas e elevado peso molecular, conferem aos MPs uma forte capacidade de sorção para compostos inorgânicos e orgânicos (URBANEK et al., 2018). Esse processo resulta no acúmulo dessas substâncias na superfície dos MPs, sendo influenciado por condições ambientais como temperatura, pH e dosagem, bem como pelas propriedades intrínsecas tanto do contaminante quanto do MP (ATUGODA et al., 2021).

Neste trabalho foi proposto avaliar os parâmetros ambientais que influenciam a adsorção de glifosato em MPs de PET. A escolha pelo PET fundamenta-se em sua presença generalizada em ambientes aquáticos. De acordo com Munz et al. (2023), que investigaram a presença de partículas de MP em diversos ambientes costeiros e marinhos na Alemanha, o PET foi identificado na praia de Warnemünde, esse polímero foi detectado em uma proporção de 7,4% dos 47,5 MPP L⁻¹ de microplásticos identificados. A recorrente presença de PET em rios, águas subterrâneas, praias e águas superficiais de lagos evidencia sua ampla distribuição e persistência no meio ambiente, sugerindo um potencial risco para a saúde humana e os ecossistemas.

Entre os contaminantes de interesse ambiental, o glifosato se destaca, pois, além de seus possíveis impactos adversos, é o herbicida mais utilizado na indústria agropecuária do Brasil. Entre 2009 e 2022, foram comercializadas 731,74 mil toneladas de ingredientes ativos, com o glifosato liderando as vendas. Em 2016, seu uso atingiu um total de 185,7 mil toneladas, com destaque para os estados de Goiás, Mato Grosso, São Paulo, Paraná e Mato Grosso do Sul (IBAMA, 2022).

Dessa forma, acredita-se que, devido à presença conjunta de microplásticos de PET e glifosato em meio aquoso, a interação entre esses poluentes ocorra por meio de processos de adsorção modulados por fatores ambientais, como pH, concentração do contaminante e dosagem de microplásticos. Assim, compreender os mecanismos que governam essa interação é fundamental para avaliar os riscos ambientais associados e subsidiar estratégias de mitigação.

METODOLOGIA

Obtenção do Material Plástico

O MP utilizado neste estudo foi obtido a partir da fragmentação de resíduos de politereftalato de etileno (PET) por meio de atrito contra um disco abrasivo de uma serra policorte. O material obtido foi peneirado para obtenção de partículas entre 0,1 μm –5 mm (Figura 1), intervalo definido como MP.

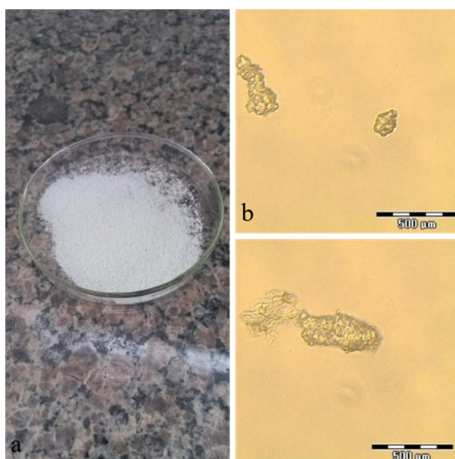


Figura 1: Microplásticos de PET: Análise Macroscópica e Microscópica (400x)

(a): Amostra de microplásticos de PET observada a olho nu, disposta em uma placa de Petri sobre uma superfície de granito. As partículas apresentam aparência granular e coloração esbranquiçada. Imagem (b): Microplásticos da mesma amostra observados em microscópio óptico com aumento de 400x, mostrando partículas com contornos irregulares e possíveis aglomerações.

Reagentes, soluções e métodos analíticos

Os reagentes empregados na preparação das soluções foram de grau analítico, o GLF utilizado foi formulação comercial à base de sal de di-amônio de N-(fosfonometil) glicina. As soluções foram preparadas utilizando água destilada. Para a correção do pH nos ensaios foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) ambas 1M.

A determinação do pH foi por meio do método potenciométrico e a quantificação do GLF foi baseada na reação com ninhidrina e molibdato sob aquecimento a 95 °C, formando um produto com absorção máxima a 570 nm (Tzaskos et al. 2012) utilizando espectrofotômetro Hach, modelo DR5000. Antes da análise, todas as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo.

Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em sistema de batelada utilizando mesa agitadora orbital (SoLab-223), operando a uma velocidade constante de 100 rpm. O sistema foi mantido à temperatura de 22°C $\pm$ 2°C em uma câmara climatizada com controle de temperatura (AM-581-A, marca Alfa Mare).

Influência dos parâmetros ambientais na adsorção

Foram estudados a influência do pH do meio, da dosagem de MP e da concentração de glifosato na sua adsorção nas partículas de PET. Para analisar o efeito do pH na adsorção, foram adicionados 0,5 g de MP a 50 mL de solução de GLF com concentração de 10 mg L⁻¹. O pH foi ajustado entre 0,5 e 11, variando de forma unitária, conforme metodologia descrita por Herath (2016).

Já para avaliar a influência da dosagem de MP na adsorção foi utilizado massas de 0,1 g a 2,0 g, adicionadas a 50 mL de solução de GLF com concentração de 10 mg L⁻¹, enquanto que a influência da concentração inicial na adsorção foi avaliada adicionando 0,1g de MP em 50 mL de solução de GLF nas concentrações de 12,5 a 250 mg L⁻¹.

Em todos os ensaios as misturas foram mantidas sob agitação constante por um período de 24 horas. Os resultados foram expressos em termos de percentual de remoção do GLF (R_G) (equação 1) e capacidade de adsorção (q_e) (equação 2).

$$R_G = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{equação (2)}$$

Onde R_G - remoção de glifosato (%), C_0 - concentração inicial de glifosato (mg L^{-1}), C_{eq} - concentração de glifosato no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e - capacidade de adsorção no equilíbrio, (mg g^{-1}), V - volume da solução (L) e m a massa de partículas de MP (g).

Estudo da capacidade de Adsorção do GLF nas Partículas de MP

Os resultados de q_e e C_{eq} obtidos no ensaio de influência da concentração de GLF na adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros de adsorção calculados conforme equação 3 e 4, respectivamente (ZHANG et al., 2021).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{equação (3)}$$

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{equação (4)}$$

Sendo q_{max} (mg g^{-1}) - máxima capacidade de adsorção (teórica), K_L (L mg^{-1}) - constante de Langmuir, K_f ($((\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n)$) - constante de Freundlich, n (adimensional) - parâmetro que indica a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

RESULTADOS

Efeitos do PH na adsorção do GLF

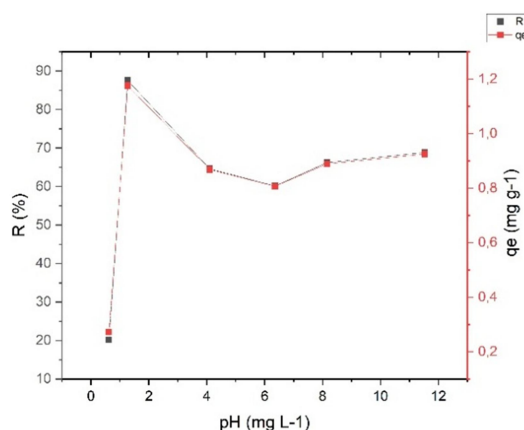


Gráfico 1 Remoção (%) e capacidade de adsorção (q_e) do GLF em Função do pH

Como observado no Gráfico 1 a adsorção do GLF nas partículas de apresentou dois comportamentos em função do pH. Em $\text{pH} = 0,62$, a remoção média foi de 20,23% ($q_e = 0,272 \text{ mg g}^{-1}$) enquanto em $\text{pH} = 1,27$ esse valor subiu para 87,57% ($q_e = 1,176 \text{ mg g}^{-1}$), indicando prevalência da adsorção em condições ácidas. Já, em $\text{pH} = 4,0$ verifica-se uma diminuição tanto na porcentagem de remoção (64,63%) quanto no valor de q_e (0,868 mg g^{-1}) mantendo pouca variação para os valores de pH maiores.

Em pH inferior a 2,0 a molécula de GLF apresenta carga líquida positiva ($pK_{a1} = 2,0$) enquanto que para $pHs > 4,0$ o número de cargas negativas aumenta com o valor de pH.

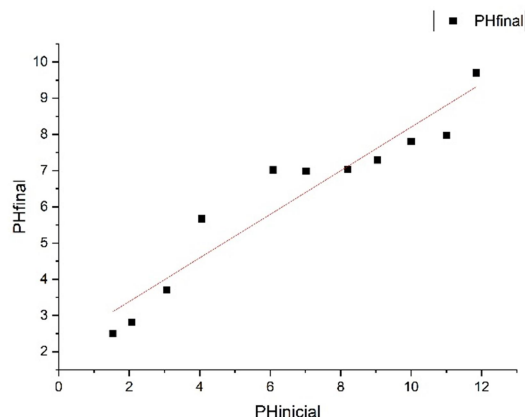


Gráfico 2: Ponto de Carga zero (PZC) do MP

Como o ponto de carga zero do MP é 7,0 (Gráfico 2) seria esperado que para $pH < 2,0$ houvesse baixa interação entre GLF e a superfície do MP, devido a esta estar carregada positivamente, no entanto, ressalta-se que a molécula de GLF, nesta condição de pH, apresenta seus grupos hidroxilas protonados, que podem participar de ligações de hidrogênio com os grupos éster das partículas de PET. Já, em pH entre 6,0 e 8,0 a molécula de GLF apresenta carga líquida negativa, porém com a amina ($-NH_3^+$) protonada, favorecendo as ligações de hidrogênio com os grupos carbonila ($C=O$) e éster ($-COO^-$) do MP. Já os grupos carboxilato ($-COO^-$) e fosfonato ($-PO_3H^-$) desprotonados do GLF tem interação fraca devido a carga superficial de neutra a negativa nos MP atribuída ao PZC dos MP de PET (7,0) (ALBESA; HERMOSILLA, 2023).

Influência da massa de MPs na adsorção de GLF

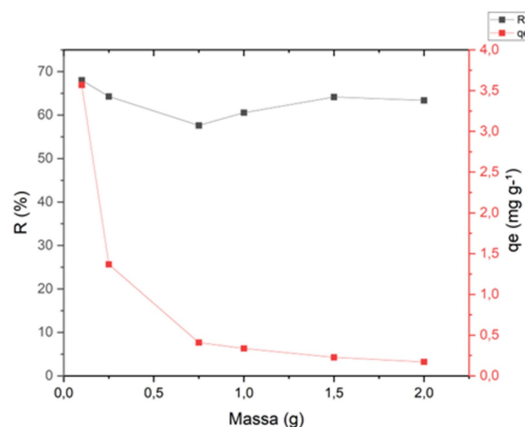


Gráfico 3: Influência da dosagem de MP na adsorção de GLF

A maior remoção foi registrada para 0,10 g de MP, com 65,90%, enquanto a menor ocorreu com 0,50 g, apresentando 55,40% (Gráfico 3), para massas superiores a 0,50 g, porém verifica-se que a porcentagem de remoção não foi afetada significativamente com o aumento da massa. Com relação à capacidade de adsorção, verifica-se que esta diminui com o aumento de massa. Esse comportamento sugere que há um equilíbrio entre a quantidade de MP disponível e a concentração inicial de GLF na solução, indicando que, em determinadas condições, um aumento na massa do adsorvente pode não resultar necessariamente em uma maior remoção. (KALARONIS, et al., 2024), isso é corroborado no estudo de Jang et al. (2024) demonstrando que a adsorção de cloretos de benzalcônio em MPs de PP e PET é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, devido à maior razão área/volume em partículas menores, reconhecendo que partículas menores são mais propensas à agregação em meio aquoso, reduzindo a área superficial efetiva disponível para adsorção. A estabilidade da dispersão dos MPs, avaliada pelos potenciais zeta, influencia a

agregação e, consequentemente, o impacto do tamanho na adsorção. Adicionalmente, múltiplos fatores, incluindo as propriedades dos adsorventes (BACs) e MPs, bem como condições ambientais (pH, força iônica), modulam a interação MP-polueno, afetando a relação entre a massa de MP e a eficiência de remoção do polueno.

Influência da concentração de GLF na adsorção em MPs e avaliação da capacidade de adsorção

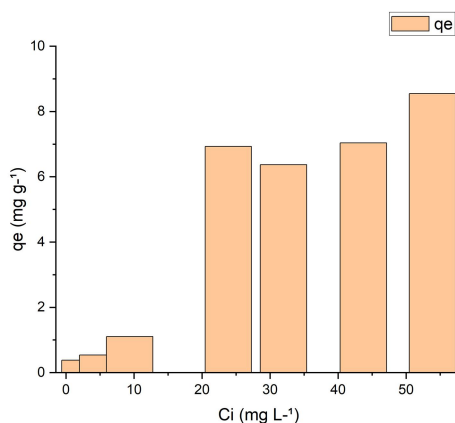


Gráfico 4: Relação de Ci versus qe

Verifica-se no Gráfico 4 que há um aumento na adsorção do GLF com o aumento da concentração inicial (Ci) seguida por um equilíbrio a partir de 10 mg/L. O aumento pode ser explicado pelo fato de maiores concentrações aumentarem o processo de difusão das moléculas de GLF do seio da solução para a superfície do MP. Quanto ao equilíbrio, pode-se inferir que este ocorre devido à saturação dos sítios ativos de adsorção presentes nas partículas de MP.

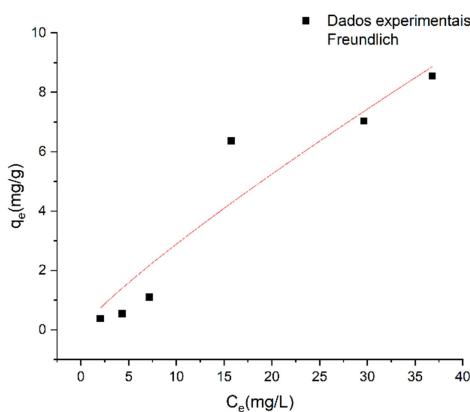


Gráfico 5: Isoterma de Freundlich

Com relação aos parâmetros de capacidade de adsorção, os dados obtidos se ajustaram somente ao modelo de Freundlich (Gráfico 5) com valor de $R^2 = 0,904$, a constante de Freundlich $K_f = 0,40$ e o valor de $n = 0,86$, sugerem que a adsorção do material responde melhor a concentrações mais baixas de GLF, indicando que a adsorção não tem comportamento linear. Os resultados também sugerem que a superfície do adsorvente é heterogênea e possui sítios de adsorção com diferentes energias. Estudos sobre a adsorção de perfluoroalquílicas e polifluoroalquílicas em MPs de PET mostraram comportamento semelhante, com a adsorção aumentando inicialmente e depois estabilizando devido à ocupação dos sítios ativos disponíveis (SALAWU; OLIVARES; ADELEYE, 2024).

CONCLUSÕES

Em relação ao pH a adsorção foi observada em diferentes condições, porém pHs ácidos apresentaram melhores remoções. A dosagem da massa de MPs, verificou-se que uma quantidade menor foi suficiente para promover a adsorção do GLF, pois o aumento da massa não resultou em uma maior eficiência, indicando que há um limite na capacidade de adsorção do material, sobre a influência da concentração de GLF, evidenciou-se que a adsorção aumentou progressivamente até atingir um ponto de equilíbrio, a partir do qual não houve ganho significativo na remoção, sugerindo a saturação dos sítios ativos do MP. O modelo de Freundlich indicou que os MPs possuem uma superfície heterogênea, com diferentes energias de adsorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBESA, Alberto G.; HERMOSILLA, María Estefanía Fariás. Solvent effects on glyphosate deprotonation: DFT theoretical studies. *Chemical Physics Impact*, v. 6, n. 6, p. 100140, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100140>.
2. ATUGODA, T.; VITHANAGE, M.; WIJESEKARA, H.; BOLAN, N.; SARMAH, A. K.; BANK, M. S.; YOU, S.; OK, Y. S. Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environment International*, v.149, p.106367, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>.
3. CÂMARA, Ana Alice da Silva et al. Propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais da molécula do herbicida GLF. *Blucher Chemistry Proceedings*, v. 3, n. 1, p. 283-291, 2015. DOI: 10.5151/chenpro-5erq-org4.
4. CHORMARE, Rishikesh; KUMAR, Madhava Anil. Environmental health and risk assessment metrics with special mention to biotransfer, bioaccumulation and biomagnification of environmental pollutants. *Chemosphere*, v. 302, p. 134836, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134836>
5. HERATH, I., KUMARATHILAKA, P., AL-WABEL, M. I., ABDULJABBAR, A. S., AHMAD, M., USMAN, A. R. A., VITHANAGE, M. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. *Microporous and mesoporous materials*, v. 225, p. 280-288, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.01.017.
6. IBAMA. Painéis de informações de agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos>. Acesso em: 7 nov. 2024.
7. KALARONIS, Dimitrios et al. Assessing the adsorption of a diverse range of pharmaceuticals to virgin and aged poly (ethylene terephthalate) microplastics in different environmental matrices. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 31, n. 38, p. 50804-50819, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34551-9>.
8. KARI-FERRO, Aydeé et al. Activated polymeric materials for phosphorus removal in aqueous medium: Study of kinetics and adsorption isotherm. *Results in Engineering*, v. 24, p. 103201, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103201>.
9. MUNZ, Matthias et al. Application of high-resolution near-infrared imaging spectroscopy to detect microplastic particles in different environmental compartments. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 234, n. 5, p. 286, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06245-4>.
10. NORMA ISO/TR 21960:2020. *Plastics Environmental Aspects – State of Knowledge and Methodologies*. 1ª Edição, 13p., 2020.
11. SAHIHI, Mehdi et al. Probing enzymatic PET degradation: molecular dynamics analysis of cutinase adsorption and stability. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 64, n. 10, p. 4112-4120, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.4c00079>.
12. SALAWU, O. A.; OLIVARES, C. I.; ADELEYE, A. S. Adsorption of PFAS onto secondary microplastics: A mechanistic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 470, p. 134185, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134185>.
13. TZASKOS, D.F.; MARCOVICZ, C.; DIAS, N.M.P.; ROSSO, N.D. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. *Agricultural Sciences*, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542012000400003>.
14. URBANEK, Aneta K.; KOSIOROWSKA, Katarzyna E.; MIROŃCZUK, Aleksandra M. Current knowledge on polyethylene terephthalate degradation by genetically modified microorganisms. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 9, p. 771133, 2021. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.771133>.
15. ZHANG, Y.; ZHENG, Y.; YANG, Y.; HUANG, J.; ZIMMERMAN, A. R.; CHEN, H.; HU, X.; GAO, B. Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Bioresource technology*, v.337, p.125432-125432, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125432>.