



Estudos de interação entre microplásticos e aditivos: simulando ambientes aquáticos e terrestres em escala laboratorial

ANA CATARINA FERREIRA DE BARROS

outubro de 2023



Estudos de interação entre microplásticos e aditivos: simulando ambientes aquáticos e terrestres em escala laboratorial

Ana Catarina Ferreira de Barros

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Biorrecursos

Orientação: Doutora Cristina Delerue-Matos, Doutora Virgínia Cruz Fernandes e Mestre Diana Rede

Setembro de 2023

Agradecimentos

Começo por agradecer ao GRAQ, pela possibilidade de poder realizar o meu estágio curricular de mestrado neste grande laboratório e por todo o acolhimento.

Agradeço em especial, às minhas orientadoras por toda a dedicação, carinho e companheirismo que tiveram, que foi fundamental.

Agradeço aos meus familiares e amigos por todo o amparo, força e confiança depositada!

Como último agradecimento e não menos importante, dedico-o ao meu namorado por todo o apoio, amor e confiança que me deu ao longo desta jornada!

Um obrigado a todos!

Financiamento

Este trabalho recebeu apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (MCTES) através de fundos nacionais através do projeto “Honey+ - New reasons to care honey from the Natural Park of Montesinho: A bioindicator of environmental quality & its therapeutic potential” (MTS/SAS/0077/2020) e do projeto PLASTOXIC 2022.15094.CBM no âmbito do Acordo entre Portugal e França-Programa Pessoa 2023-2024 e n.º 49190WH (PHC PESSOA 2023). Este trabalho também recebeu apoio do projeto BiodivRestore-406/DivRestore/0002/2020-BioReset-“Biodiversity restoration and conservation of inland water ecosystems for environmental and human well-being financiado pela BiodivRestore Joint Call 2020–2021-European Union’s Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 101003777.

Resumo

As atividades humanas são a principal causa da perda de biodiversidade e da degradação dos ecossistemas. Um traço distintivo dessas atividades é a produção massiva e o uso extenso de plásticos, o que levou à ampla disseminação da poluição por fragmentos microplásticos (MPs). As propriedades físico-químicas dos MPs desempenham um papel crucial não apenas na sua capacidade de adsorver substâncias, mas também na determinação de sua disponibilidade nos ecossistemas. Aspectos como morfologia e mobilidade, incluindo tamanho, forma e densidade, podem influenciar a capacidade dos MPs de atuar como veículos para a dispersão de substâncias tóxicas no ambiente. Isso pode criar riscos ecológicos, como o transporte e a introdução de poluentes químicos e agentes biológicos estranhos em novos ambientes.

Este trabalho foi realizado no GRAQ e teve como objetivo estudar a interação entre MPs e um aditivo retardador de chama (trifenilfosfato (TPhP)), simulando ambientes aquáticos e terrestres em escala laboratorial. Desta forma, estudaram-se 6 sistemas ambientais diferentes ao longo do tempo, sendo 3 aquáticos e 3 terrestres. Com estes seis sistemas, pretendeu-se avaliar a interação entre os MPs e o TPhP, estudando e analisando a sua concentração ao longo do tempo na solução aquosa, dos sistemas de simulação aquático e terrestre e nos MPs. Foi também objetivo avaliar o efeito na interação entre TPhP-MP em condições de envelhecimento alterando o tipo de luz de exposição e o pH dos ensaios. Os resultados obtidos mostraram que o processo de adsorção pode ser influenciado por diferentes fatores, nomeadamente pH, tipo de MP e tipo de ambiente. No ambiente aquático, os resultados das experiências realizadas ao longo do tempo demonstraram que os sistemas não atingiram o equilíbrio e que o sistema que obteve melhor adsorção foi o sistema 5 (com a utilização da lâmpada UV e ensaio a pH 4). Além disso, conclui-se que o TPhP era pouco adsorvido ao MP e que, o que obteve maior adsorção foi o EVA. Com o recurso à espectroscopia de Raman foi possível caracterizar os MPs virgens e os MPs envelhecidos. Os espectros de Raman mostraram que houve um aumento da intensidade no espectro Raman em determinadas zonas devido à presença de compostos com fluorescência para os MPs envelhecidos de PP e EVA e que em todos os MPs estudados houve o aparecimento de bandas com grupos funcionais diferentes dos presentes nos MP virgens, provando assim, a alteração química dos MPs depois de envelhecidos.

No ambiente terrestre, os resultados das experiências realizadas ao longo do tempo demonstraram que os sistemas atingiram o equilíbrio ao fim de 48 horas e que o TPhP adsorveu maioritariamente ao solo em comparação com o MPs. Os espectros de Raman mostraram que houve um aumento de

fluorescência para todos os MPs envelhecidos e formação de novas bandas características de novos grupos funcionais, provando assim, a alteração química dos MPs depois de envelhecidos.

Palavras-chave: aditivos plásticos, microplásticos (MPs), adsorção, ambiente aquático e terrestre

Abstract

Human activities are the main cause of biodiversity loss and ecosystem degradation. A distinctive feature of these activities is the massive production and extensive use of plastics, which has led to the widespread dissemination of pollution by microplastic fragments (MPs).

The physicochemical properties of MPs play a crucial role not only in their ability to adsorb substances, but also in determining their availability in ecosystems. Aspects such as morphology and mobility, including size, shape and density, can influence the ability of MPs to act as vehicles for the dispersion of toxic substances in the environment. This can create ecological risks, such as the transportation and introduction of chemical pollutants and foreign biological agents into new environments.

This work was carried out at GRAQ and aimed to study the interaction between MPs and a flame retardant additive (triphenylphosphate (TPhP)), simulating aquatic and terrestrial environments on a laboratory scale. Six different environmental systems were studied over time, three of which were aquatic and three terrestrial. The aim of these six systems was to evaluate the interaction between MPs and TPhP, studying and analyzing their concentration over time in the aqueous solution of the aquatic and terrestrial simulation systems and in the MPs. The aim was also to evaluate the effect of the TPhP-MP interaction on ageing conditions by changing the type of exposure light and the pH of the tests. The results obtained showed that the adsorption process can be influenced by different factors, namely pH, type of PM and type of environment. In the aquatic environment, the results of the experiments carried out over time showed that the systems did not reach equilibrium and that the system that achieved the best adsorption was system 5 (using the UV lamp and testing at pH 4). In addition, it was concluded that TPhP was poorly adsorbed to MP and that the system with the greatest adsorption was EVA. Using Raman spectroscopy, it was possible to characterize the virgin and aged PMs. The Raman spectra showed that there was an increase in intensity in the Raman spectrum in certain areas due to the presence of compounds with fluorescence for the aged PP and EVA PMs and that in all the PMs studied there were bands with functional groups different from those present in the virgin PMs, thus proving the chemical alteration of the PMs after aging.

In the terrestrial environment, the results of the experiments carried out over time showed that the systems reached equilibrium after 48 hours and that TPhP adsorbed mostly to the soil compared to the MPs. Raman spectra showed that there was an increase in fluorescence for all aged MPs and the formation of new bands characteristic of new functional groups, thus proving the chemical alteration of MPs after aging.

Key words: plastic additives, microplastics (MPs), adsorption, aquatic and terrestrial environment

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Apresentação do laboratório	1
2. Possíveis fontes e mecanismos de dispersão de microplásticos no ambiente.....	2
2.1. Efeitos adversos dos Microplásticos no ambiente.....	7
3. Microplásticos, aditivos químicos e outros contaminantes	9
4. Ecotoxicidade de microplásticos, aditivos e outros contaminantes em solos e águas.....	11
5. Mecanismos de adsorção entre microplásticos e outros compostos químicos.....	13
5.1. Contaminantes adsorvidos em microplásticos: casos de estudo	14
5.1.1. Compostos orgânicos.....	14
5.1.2. Metais Pesados.....	15
6. Envelhecimento de MPs no meio ambiente	16
8. Materiais e Métodos.....	17
8.1. Materiais	20
8.1.1. Reagentes e Materiais	20
8.1.2. Equipamentos.....	21
8.2. Procedimento experimental	23
8.2.1. Preparação das experiências de simulação de ambientes aquáticos e terrestres – otimização da metodologia.....	23
8.2.2. Simulação de ambiente aquático – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa e MP	26
8.2.3. Simulação de ambiente terrestre – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa, solo e MP	32
9. Resultados e Discussão	35
9.1. Preparação das experiências de simulação de ambientes aquáticos e terrestres – otimização da metodologia.....	35

9.2. Simulação de ambiente aquático – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa e MP	36
9.3. Simulação de ambiente terrestre – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa, solo e MP.....	43
10. Conclusão	53
11. Perspetivas futuras	55
Bibliografia.....	56

Índice de tabelas

Tabela 1- Ocorrência e características de microplásticos em solos	3
Tabela 2 - Ocorrência de MPs em águas do mar	4
Tabela 3 - Exemplos da ocorrência de MPs em marisco comercialmente importantes.	5
Tabela 4 - Exemplos da ocorrência de MPs em peixes.....	6
Tabela 5 - Efeitos dos MPs nas propriedades físicas, químicas e microbianas do solo	8
Tabela 6 - Exemplos dos principais aditivos poliméricos e as suas funções em produtos plásticos [Retirado de Fred-Ahmadu et al., 2019].	10
Tabela 7 - Exemplos de estudos de ecotoxicidade de microplásticos em organismos diferentes e os efeitos observados, assim como o tipo, a quantidade e o tamanho do MP.....	12
Tabela 8 - Sistemas e condições simuladas.....	17
Tabela 9 - Lista de reagentes utilizados com respetiva concentração e origem	20
Tabela 10 - Lista dos MPs utilizados, assim como o tamanho das partículas, condição e origem.	20
Tabela 11 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 1	26
Tabela 12 - Recolha de alíquotas ao longo dos ensaios	27
Tabela 13 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 3.....	28
Tabela 14 - Resumo dos ensaios realizados para o sistema 3.....	29
Tabela 15 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 5	30
Tabela 16 - Resumo dos ensaios realizados para o sistema 5.....	31
Tabela 17 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 2	32
Tabela 18 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 4.....	33
Tabela 19 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 6.....	34
Tabela 20 - Concentração de TPhP no MP ($\mu\text{g/g}$).....	40
Tabela 21 - Concentração de TPhP no MP ($\mu\text{g/g}$ adsorvente)	49

Índice de figuras

Figura 1 – Instalação experimental do sistema 1 e 2	18
Figura 2 – Instalação do sistema 3,4,5 e 6: (A) Sistema aberto; (B) Sistema fechado	19
Figura 3 - Microplásticos utilizados: (A) EVA, (B) PP e (C) PS	21
Figura 4 - Solo certificado utilizado	21
Figura 5- Cromatógrafo Gasoso com Detetor Fotométrico de Chama (GC-FPD)	22
Figura 6 - (A) Câmara de fitoclima; (B) Incubadora	23
Figura 7 - Otimização do método de extração de TPhP da solução aquosa dos sistemas ambientais ..	25
Figura 8 - Gráfico dos testes de otimização da metodologia.....	35
Figura 9 - Evolução ao longo do tempo da concentração de TPhP (em $\mu\text{g/L}$) das experiências de CA38	
Figura 10 - Gráficos das concentrações de TPhP dos MPs para cada sistema aquático em $\mu\text{g/L}$	40
Figura 11 - Espectros de Raman para cada MP	43
Figura 12 - Evolução ao longo do tempo da concentração de TPhP (em $\mu\text{g/L}$) das experiências de CS	
.....	44
Figura 13 - Gráficos de qt ($\mu\text{g/g}$ adsorvente) para os MPs.....	46
Figura 14 - Gráfico com as constantes de equilíbrio dos sistemas terrestres.	47
Figura 15- Gráficos das concentrações de TPhP dos MPs para cada sistema aquático em $\mu\text{g/L}$	48
Figura 16 – (A) PS virgem; (B) PS – sistema 4; (C) PS – sistema 6; (D) EVA virgem; (E) EVA – sistema 4; (F) EVA – sistema 6; (G) PP virgem; (H) PP – sistema 4; (I) PP – sistema 6.	50
Figura 17 - Espectros de Raman para cada MP	52

Índice de Abreviaturas

AChE - Acetilcolinesterase

ATH - Alumina tri-hidratada

BPA - Nonilfenol, Bis-fenol A

CEQUP - Centro de Química da Universidade do Porto

EVA - Acetato-vinilo de etileno

GC – FPD - Cromatógrafo Gasoso com Detetor Fotométrico de Chama

GRAQ – Grupo de Reações e Análises Químicas

HDPE - Polietileno de alta densidade

ISEP - Instituto Superior de Engenharia do Porto

Kd – Coeficiente de distribuição

LAQV – Laboratório Associado para a Química Verde

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

MP - Microplástico

MPs - Microplásticos

OCPs – Pesticidas Organoclorados

PA - Poliamida

PAHs - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

PBDEs - Éteres Difenílicos Polibromados

PC - Policarbonato

PCBs - Bifenilos policlorados

PE - Polietileno

PES - Poliéster

PET - Polietileno tereftalato

PLA - Ácido poliláctico

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC - Policloreto de vinilo

REQUIMTE - Rede de Química e Tecnologia

UV - Ultravioleta

Lista de Elementos e Compostos Químicos

Al - Alumínio

As - Arsénio

Ba - Bário

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

Cd - Cádmiio

Co - Cobalto

Cr - Cromo

Cu - cobre

Fe - Ferro

Hg - Mercúrio

Mn - Manganês

Mo - Molibdénio

Ni - Níquel

Pb - Chumbo

S - Césio

Sb - Antimónio

Sn - Estanho

Sr - Estrôncio

Ti - Titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio

TPhP - Trifenilfosfato

U - Urânio

Zn - Zinco

ZnO – Óxido de zinco

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Este trabalho é parte integrante do Estágio Curricular, no âmbito do Mestrado em Biorrecursos, do Instituto Superior de Engenharia do Porto, desenvolvido no Laboratório Associado para a Química Verde (LAQV) da Rede de Química e Tecnologia (REQUIMTE).

O trabalho desenvolvido no laboratório compreendeu estudos de interação entre microplásticos e um aditivo como retardador de chama, simulando ambientes aquáticos e terrestres em escala laboratorial.

1.2. Apresentação do laboratório

O Grupo de Reações e Análises Químicas (GRAQ) apresenta-se como uma equipa pluridisciplinar de investigadores que têm como missão a investigação na área da Engenharia Química Verde, participando na criação, aplicação e divulgação de conhecimento e promoção da inovação (GRAQ, 2023).

O GRAQ existe desde janeiro de 1999 como um grupo de investigação do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), integrando-se no Centro de Química da Universidade do Porto (CEQUP), que em novembro de 2001, passou a pertencer ao Laboratório Associado para a Química Verde do REQUIMTE. A 25 de julho de 2023, o GRAQ foi reconhecido como polo específico da REQUIMTE. Na reorganização recente das Unidades de I&D, o GRAQ é um dos grupos identificados na candidatura como “Environmental Science and Health” (GRAQ, 2023).

2. Possíveis fontes e mecanismos de dispersão de microplásticos no ambiente

As atividades antrópicas são as principais responsáveis pela perda da biodiversidade e degradação do ecossistema. Uma característica associada à atividade humana é a enorme quantidade de plásticos produzidos e utilizados pelo Homem, tendo esta poluição e os fragmentos microplásticos (MPs) generalizados ganho reconhecimento global como problemas ambientais emergentes (Kumar et al., 2020).

Os MPs, que são partículas de plástico com tamanho inferior a 5 mm, são classificados em duas categorias, em primários e secundários. Os MPs primários são plásticos produzidos como partículas micrométricas por várias indústrias, enquanto os MPs secundários resultam da quebra de plásticos de maiores dimensões após serem degradados no meio ambiente (Torres et al., 2020).

As principais fontes de MPs primários são os produtos industriais e domésticos, como por exemplo, os produtos de cosmética, de higiene pessoal e de revestimento. No que diz respeito aos MPs secundários, estes são formados a partir de plásticos maiores que sofrem processos de degradação física, química e biológica. A degradação física está intimamente ligada às forças mecânicas externas, incluindo a ação das ondas, ventos e marés, que resultam na colisão e abrasão do material plástico com elementos como pedras e areia. O processo de biodegradação dos plásticos está relacionado com a presença de microrganismos, incluindo bactérias e fungos, que podem crescer na superfície e/ou no interior dos plásticos e causar a deterioração dos mesmos. Por outro lado, a degradação química está associada à exposição dos MPs a substâncias químicas que podem causar reações que levam à quebra de ligações químicas entre as moléculas do plástico. Essas substâncias químicas podem incluir ácidos, oxidantes e outras substâncias reativas presentes no meio ambiente (Torres et al., 2020).

Existem diversos tipos de polímeros que podem ser encontrados em MPs, sendo os mais comuns o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policarbonato (PC), o polietileno tereftalato (PET), o policloreto de vinilo (PVC), o copolímero de acetato-vinilo de etileno (EVA), a poliamida (PA) e o ácido poliláctico (PLA) (Hayes et al., 2021).

Os MPs são detetados em quase todos os ambientes afetados pela interação humana, incluindo ambientes terrestres, aquáticos e atmosféricos. Uma das áreas mais gravemente contaminadas são os aterros, as áreas urbanas e as praias. Além disso, os ecossistemas agrícolas também têm sido significativamente afetados. Em relação aos ecossistemas marinhos, a maior parte da poluição por MPs tem origem nos ecossistemas terrestres, da qual são transferidas anualmente cerca de 4,8 a 12,7 toneladas métricas de plástico para os ecossistemas marinhos (Dissanayake et al., 2022).

Existem vários fatores que afetam a quantidade de deposição, retenção e transporte de MPs no ambiente do solo, tais como atividades humanas, como por exemplo, práticas ineficientes de gestão de resíduos, características físicas das partículas de plástico, condições climatéricas e topografia (Kumar et al., 2020).

Kumar et al. relataram que na China foram encontrados MPs em diferentes ambientes. Em solo de praia foram encontrados 317/500g de MPs, enquanto em campo agrícola foram detetados $<0,54 \text{ mg kg}^{-1}$ de PE. Além disso, foi relatada a presença de MPs em ecossistemas de cultivo de peixe-arroz e em campos de vegetais com concentrações de $10,3 \pm 2,2 \text{ item kg}^{-1}$ e de $65,50 \pm 12,97 \text{ item kg}^{-1}$, respetivamente.

Nos solos das praias costeiras da província de Shandong, leste da China, foram identificados MPs, sendo que 60% destes tinham um tamanho inferior a $<1 \text{ mm}$. A abundância de MPs variou

significativamente entre os solos, variando de 1,3 a 14712,5 kg⁻¹ (peso seco), o que é influenciado por atividades humanas intensas, como o turismo e a construção portuária (Zhou et al., 2018).

Na Tabela 1 encontram-se exemplos de ocorrências e características de MPs em ambientes terrestres.

Tabela 1 - Ocorrência e características de microplásticos em ambientes terrestres.

MPs	Concentração	Faixa de tamanho (mm)	Forma	Localização	Origem do solo/ tipo de solo	Referência
PE	10,3 ± 2,2 item kg ⁻¹	<1	Principalmente fibras	China (Xangai)	Ecosistemas de cocultura arroz-peixe	Kumar et al., 2020
PP, PE, PES, poliéter uretano	1,3–14.712,5 item kg ⁻¹	60% em tamanho de <1 mm	Espumas, fibras, pellets, flocos, fragmentos, filmes e esponjas	China (Shandong)	Solo litoral	Kumar et al., 2020
PE, PP, Poliétersulfona (PES)	78,00 ± 12,91 e 62,50 ± 12,97 item kg ⁻¹	0,03–16	Fibra, filme, fragmento	China (Xangai)	Campos de vegetais	Kumar et al., 2020
PP, PE, PES	1,3–14712,5 item kg ⁻¹	60% em tamanho <1 mm	Espumas, fibras, pellets, flocos, fragmentos, filmes e esponjas	China (Shandong)	Solo costeiro	Zhou et al., 2018

Wang et al., 2023 investigou a presença de MPs nas águas superficiais de 20 massas de água localizados na província de Hubei, sendo 8 rios, 8 lagos e 4 reservatórios. Foram detetados MPs em todas as amostras, o que indicou a contaminação por MP no ecossistema aquático da província de Hubei. A abundância variou entre 0,37 e 5,40 itens/L. Os rios apresentaram uma concentração maior do que nos lagos e reservatórios. Além disso, as massas de água situados na região da planície apresentaram valores mais elevados do que os da montanha, podendo ser explicado pelo facto de que na montanha a atividade humana é menor e pelo facto que existe uma acumulação de concentração de MP a jusante devido ao sentido do rio. Os rios apresentaram maior concentração que os lagos e reservatórios pois nos últimos há maior facilidade de os MPs deixarem a zona superficial das águas e sedimentarem.

No estuário de Goiana, no Brasil foram identificados MPs com faixa de tamanho entre 300 μm – 5mm, com média de $2,23 \pm 1,65$ mm e com concentração de 26,04 itens/100 m^3 . Por outro lado, na China, em diferentes zonas, no Mar Amarelo do Norte e no recife de Nanxun, foram identificadas concentrações de MPs muito diferentes, com 545 ± 282 itens/ m^3 e 1250-3200 itens/ m^3 (com média de 1773 itens/ m^3) (Kye et al., 2023).

A Tabela 2 apresenta outros exemplos de ocorrência de MPs em ambientes aquáticos, mais precisamente em águas do mar.

Tabela 2 - Ocorrência de MPs em águas do mar

País (local)	Tamanho	Concentração	Referência
Antártica (Península de Byers)	Fibras: 400–3546 μm (média de 1118 μm), Filmes: 10–1026 μm (média de 199 μm)	0,47–1,43 itens/1.000 m^3 (0,95 itens/1.000 m^3)	Kye et al., 2023
Brasil (Estuário de Goiana)	300 μm –5 mm ($2,23 \pm 1,65$ mm)	26,04 itens/100 m^3	Kye et al., 2023
China (Mar Amarelo do Norte)	<0,5 mm (35,7–83,5%) águas superficiais	545 ± 282 itens/ m^3	Kye et al., 2023
China (o recife de Nanxun)	<0,5 mm, 0,5–1 mm, 1–2 mm, 2–3 mm, 3–5 mm	1250–3200 itens/ m^3 (média de 1773 itens/ m^3)	Kye et al., 2023

Recentemente tem havido um aumento no número de estudos sobre a ocorrência, o transporte, a distribuição e os efeitos adversos dos MPs na vida marinha. As pesquisas mostram que uma vasta variedade de espécies comercialmente importantes, como o marisco, estão frequentemente contaminados, tornando-se uma potencial fonte de contaminação para os seres humanos (Rochman et al., 2015). Por exemplo, entre as 25 espécies principais que contribuem para a pesca marítima global, descobriu-se que cerca de 11 continham MPs (FAO, 2016).

Na Bélgica, foram encontradas fibras de MPs na espécie de camarão *Crangon Crangon*, com tamanho entre 200-1000 μm , apresentando uma concentração de cerca de 0,68 partículas por grama de indivíduo. As partículas foram identificadas tanto no camarão inteiro como no camarão descascado, localizadas no tecido muscular abdominal do camarão. Adicionalmente, no Irão, nas Águas Costeiras do Golfo Pérsico, foram encontradas 12 partículas por indivíduo na espécie *Certhidea cingulata*, com tamanhos entre 10 e 5000 μm no tecido macio do marisco (Barboza et al., 2018).

A tabela 3 apresenta um resumo da ocorrência de MPs em marisco comercialmente importantes e a tabela 4 apresenta a ocorrência de MPs em peixes.

Tabela 3 - Exemplos da ocorrência de MPs em marisco comercialmente importantes.

Nome da espécie	Níveis de MP	Tamanho	Parte do marisco	Tipos de detritos	Localidade	Referência
<i>Alectryonella plicatula</i>	10,78± 4,07 partículas/ indivíduo	5-5000 µm	Tecido macio	Fibras, fragmento s, pellets	China, Do mercado local	Barboza et al., 2018
<i>Amiantis umbonella</i>	6 partículas/ indivíduo	10-5000 µm	Tecido macio	Fibras, fragmento s, pellets, filme	Água costeira do Golfo Pérsico, Irão, Ásia	Barboza et al., 2018
<i>Amiantis purpuratus</i>	6 partículas/ indivíduo	10-5000 µm	Tecido macio	Fibras, fragmento s, pellets, filme	Água costeira do Golfo Pérsico, Irão, Ásia	Barboza et al., 2018
<i>Certhidea cingulata</i>	12 partículas/ indivíduo	10-5000 µm	Tecido macio	Fibras, fragmento s, pellets, filme	Água costeira do Golfo Pérsico, Irão, Ásia	Barboza et al., 2018
<i>Crangon Crangon</i>	0,68 partículas/ g indivíduo	200-1000 µm	Camarão inteiro e camarão descascado (tecido muscular abdominal)	Fibras	Bélgica	Barboza et al., 2018

<i>Penaeus semisulcatus</i>	7,8 partículas/ indivíduo	<100-1000 µm	Músculo, pele	Fibras	Estuário de Musa, Golfo Pérsico	de Barboza et al., 2018
-----------------------------	------------------------------	-----------------	------------------	--------	---------------------------------------	----------------------------

Tabela 4 - Exemplos da ocorrência de MPs em peixes.

Nome da espécie	Níveis de MP	Tamanho	Parte do peixe	Tipo de detrito	Localidade	Referência
<i>Diplodus vulgaris</i>	40; 73%	≤1000-5000 µm	Trato gastrointestinal	Fibras, fragmentos	Estuário do Mondego, Portugal	Barboza et al., 2018
<i>Engraulis mordax</i>	10; 30%	>500 µm	Trato gastrointestinal	Fibra, filme, monofilamento	Califórnia, EUA	Barboza et al., 2018
<i>Epinephelus areolatus</i>	5; 20%	1800 µm (média)	Trato gastrointestinal	Fibras, filme, linha de pesca	Costa do Mar Vermelho da Arábia Saudita	Barboza et al., 2018
<i>Odontestes regia</i>	9; 11,1%	Não especificado	Intestino	Fragmentos	Sudeste do Oceano Pacífico	Barboza et al., 2018
<i>Rhizopriono don lalandii</i>	6; 33%	1000–5000 µm	Estômago	Pellets	Nordeste do Brasil	Barboza et al., 2018

Relativamente aos peixes, em Portugal, no Estuário do Mondego, foi identificada a presença de MPs (tamanho entre ≤1000-5000 µm) em 40% e 73% do trato gastrointestinal em peixes da espécie *Diplodus vulgaris*. Outra espécie que continha MPs no trato gastrointestinal foi a *Engraulis mordax*, na Califórnia com níveis de MPs de 10 e 30%, com tamanho >500 µm. No Sudoeste do Oceano Pacífico, foram encontrados fragmentos de MPs no intestino do peixe da espécie com níveis de 9 e 11%.

2.1. Efeitos adversos dos Microplásticos no ambiente

As propriedades físico-químicas dos MPs não são apenas determinantes da sua capacidade de sorção, mas também são cruciais para determinar a sua disponibilidade nos ecossistemas. A morfologia e a mobilidade, incluindo tamanho, forma e densidade podem influenciar os MPs como vetores de substâncias perigosas associadas no ambiente. O possível risco ecológico inclui o transporte e a disseminação de poluentes químicos e agentes biológicos estranhos para novos ambientes.

Estudos mostraram que, como forma de matéria particulada, os MPs fornecem substratos de fixação para zooplâncton, microrganismos e fitoplâncton. Estas comunidades microbicas ligadas a MPs podem ter efeitos ambientais e ecológicos graves, incluindo a disseminação de genes de resistência e bactérias patogénicas. Os MPs podem facilitar a invasão biológica, uma vez que atuam como vetores de possíveis espécies invasoras e difusão da comunidade microbiana para novos habitats através de correntes submarinas.

Os MPs são definidos como partículas físicas de polímeros puros. No entanto, durante a fabricação e processamento dos plásticos, vários produtos químicos e aditivos são adicionados para melhorar as propriedades e as aplicações do produto final. Após a exposição no meio ambiente, esses produtos químicos e aditivos são lixiviados para o solo devido à desorção lenta e à degradação fotoquímica, podendo causar efeitos prejudiciais na biodiversidade do solo. Desta forma, não é só a poluição provocada pelos MPs que deve ser levada em consideração, mas também a toxicidade desses produtos químicos (Kumar et al., 2020).

Os microrganismos presentes no solo desempenham um papel importante na manutenção da estrutura do solo, na decomposição da matéria orgânica e na reciclagem de nutrientes. As distribuições espaciais das comunidades microbianas do solo e as suas atividades estão intrinsecamente relacionadas com as propriedades do solo, como o conteúdo de matéria orgânica, a textura e o teor de humidade em ambientes agrícolas (Dissanayake et al., 2022).

Em relação aos efeitos adversos nas plantas, vários tamanhos de MPs foram identificados até o momento, abrangendo desde a escala nanométrica até à micrométrica. Esses MPs podem atravessar as barreiras da parede celular, podendo ser detetados usando microesferas fluorescentes.

Na tabela 5 encontram-se descritos os efeitos dos MPs nas propriedades físicas, químicas e microbianas do solo.

Tabela 5 - Efeitos dos MPs nas propriedades físicas, químicas e microbianas do solo

Tipo de polímero	Concentração	Propriedade	Efeito	Referência
Poliéster (PES), Polietileno de alta densidade (HDPE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS) e Polietileno tereftalato (PET)	PES 0,2% HDPE, PS, PP, PET 2%	Física	A densidade do solo foi diminuída por HDPE, PES, PET, PP e PS. Decréscimos significativos em agregados estáveis à água foram observados em solos com PA, PES e PS. Todos os tratamentos com microplástico alteraram a estrutura do solo, com a intensidade dos efeitos dependendo do tipo de microplástico.	Dissanayake et al., 2022
Derivados de PE de baixa densidade (LDPE)	1% (p/p)	Química	Aumentou o pH do solo	Dissanayake et al., 2022
Poliuretano PES	-	Microbiana	<i>Comamonas acidovorans</i> TB-35 mostrou usar poliuretano PES como fonte de carbono produzindo uma enzima de degradação de poliuretano. Durante a degradação, as enzimas secretadas facilitam a ligação microbiana à superfície do microplástico.	Dissanayake et al., 2022

3. Microplásticos, aditivos químicos e outros contaminantes

Os plásticos são formados pela polimerização de monómeros e por incorporação de outras substâncias, como aditivos químicos, que são adicionados aos polímeros para modificar as suas propriedades físicas e mecânicas com o objetivo de facilitar o processamento e obter um melhor desempenho, flexibilidade, estabilidade e funcionalidade (Fred-Ahmadu et al., 2019).

Devido à alteração da estrutura dos polímeros, a capacidade de adsorção também é afetada. Além disso, os dois tipos principais de contaminantes dos plásticos encontrados no meio ambiente podem assumir duas formas: produtos químicos adicionados deliberadamente durante o processo de fabrico ou os produtos químicos adsorvidos pelos plásticos no meio ambiente (Fred-Ahmadu et al., 2019).

Na indústria, os polímeros dificilmente são usados na sua forma pura, a maioria dos polímeros contém aditivos, como ftalatos e retardadores de chama bromados que são disruptores endócrinos. Geralmente, entre os aditivos e os polímeros não há formação de ligações covalentes, o que facilita a lixiviação dos aditivos dos plásticos para o ambiente circundante (Fred-Ahmadu et al., 2019).

Na tabela 6 apresentam-se exemplos dos principais aditivos poliméricos e as suas funções em produtos de plástico.

Tabela 6 - Exemplos dos principais aditivos poliméricos e as suas funções em produtos plásticos [Retirado de Fred-Ahmadu et al., 2019].

Tipo de aditivo	Exemplos	Propósito
Cargas e reforços minerais	CaCO ₃ , mica, talco	Aumentar o volume, rigidez, dureza superficial
Adereços de fibra	Carbono, aramida, vidro	Melhorar a resistência mecânica
Corantes	Pigmentos, cores líquidas, corantes	Adicionar cores, substituição de metais pesados
Resistência ao calor	Antioxidantes – Octilfenol, nonilfenol, Bis-fenol A (BPA)	Atrasar/evitar a oxidação do polímero quando aquecido
Resistência UV	Oxanilidas, benzofenonas, benzotriazóis	Retardar/interromper a oxidação do plástico sob exposição prolongada à luz solar
Retardadores de chama	Éteres difenílicos polibromados (PBDEs), BPA,	Evitar a ignição do polímero
Retardadores de chama fosforados	Trifenil fosfato (TPhP), Alumina tri-hidratada (ATH), Hidróxido de magnésio	Evitar a ignição, combustão e propagação do polímero
Antiestático, condutor	Monoestearato de glicerol, negro de fumo, fibras condutoras e nanomateriais	Aumentar a condutividade elétrica e evitar a descarga eletrostática
Reticulação, acoplamento	Estireno, peróxido, ZnO	Melhorar a ligação entre polímeros e aditivos
Plastificantes	Ftalatos, Trifenil fosfato (TPhP)	Melhorar a facilidade de processamento e flexibilidade

4. Ecotoxicidade de microplásticos, aditivos e outros contaminantes em solos e águas

A ecotoxicidade dos MPs refere-se à capacidade dessas partículas de plástico de causar danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres. Esses poluentes podem ser ingeridos por organismos, liberar substâncias químicas tóxicas e afetar a cadeia alimentar, ameaçando a biodiversidade e a saúde dos ecossistemas. Portanto, a compreensão e a mitigação da ecotoxicidade dos MPs são uma prioridade para proteger nossos ambientes naturais e a vida que eles sustentam (Selonen et al., 2021).

O desgaste dos pneus é amplamente reconhecido como uma das principais fontes de MPs no meio ambiente. Os componentes predominantes dos pneus incluem elastómeros e borrachas (40-60%), agentes de reforço (20-35%) como negro de fumo e sílica, óleo de processo (12-15%) e outros elementos constituintes (5-12%) como conservantes, antioxidantes e plastificantes. Embora tenha havido uma redução na presença de substâncias prejudiciais, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), os pneus ainda contêm metais e diversos compostos orgânicos que possuem o potencial de exercer um impacto negativo tanto no meio ambiente quanto na saúde humana (Selonen et al., 2021).

Selonen et al., 2021 utilizaram como modelos de organismos ecotoxicológicos o verme *Enchytraeus crypticus*, o colêmbolo *Folsomia candida* e o isópodo *Porcellio scaber* para estudar os efeitos de micropartículas de pneus em invertebrados do solo. Neste estudo, foram pesquisados alguns produtos químicos, de tamanho inferior a 180 µm, como oligoelementos, metais e uma ampla gama de compostos orgânicos como PAHs, pesticidas, bifenilos, policlorados, retardadores de chama bromados e benzotiazol de forma a obter um melhor conhecimento sobre a contribuição destes produtos químicos associados a micropartículas de pneus com a ecotoxicidade do meio ambiente. Os resultados deste estudo indicaram que o efeito mais pronunciado das micropartículas de pneu foi observado na atividade da acetilcolinesterase (AChE) no organismo vivo isópode *P. scaber*, sugerindo que os produtos químicos associados às partículas de pneu podem atuar como neuroinibidores.

Na tabela 7 encontram-se exemplos de artigos que estudaram a ecotoxicidade de MPs em alguns organismos vivos, assim como os seus efeitos observados, o tipo, a quantidade e o tamanho do MP estudado.

Tabela 7 - Exemplos de estudos de ecotoxicidade de microplásticos em organismos diferentes e os efeitos observados, assim como o tipo, a quantidade e o tamanho do MP.

Organismo estudado	Efeitos observados	Tipo de MP	Quantidade de MP	Tamanho do MP	Referência
<i>Daphnia magna</i>	Imobilidade	Baquelite	100 mg/L	7,6 ± 3,5 µm	Klun el al., 2022
<i>Lemna minor</i>	Inibição da taxa de crescimento específica; Inibição do comprimento da raiz; Redução do teor de clorofila a e b	Baquelite	100 mg/L	7,6 ± 3,5 µm	Klun el al., 2022
<i>Corbicula fluminea</i>	Alterações histopatológicas	PET, PVC e PS	2,8 – 4,2 mg/L	12-704 nm	Castro-Castellon et al., 2022

5. Mecanismos de adsorção entre microplásticos e outros compostos químicos

Para descrever as interações, forças e ligações envolvidas entre MPs e compostos químicos existem diversos mecanismos de sorção como por exemplo: interação hidrofóbica e eletrostática, preenchimento de poros, forças de Van der Waals, ligações de hidrogénio e interação π - π . No entanto, a atuação de um ou mais mecanismos depende das características físicas e químicas do polímero e do contaminante (Torres et al., 2020).

A atração entre duas substâncias apolares (ou ligeiramente polares), levando à sua agregação ou aglomeração, é conhecida como interação hidrofóbica. Neste processo, contaminantes hidrofóbicos são adsorvidos à superfície apolar dos MPs (Tourinho et al., 2019). Este mecanismo é predominante no meio ambiente devido à grande quantidade existente de MPs hidrofóbicos, tendo como exemplos, os MPs de PS, PP, PE e PET (Torres et al., 2020).

As interações eletrostáticas, por outro lado, surgem da atração entre moléculas com cargas opostas ou da repulsão de moléculas com cargas semelhantes. Quando o pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) de um material é menor que o pH do meio, as suas superfícies tornam-se carregadas negativamente e propensas a atrair produtos químicos carregados positivamente. O aumento do pH de uma solução pode aumentar a capacidade de sorção de plásticos como PP, PS e PE para substâncias carregadas positivamente devido à variação do potencial de carga zero (pH_{pzc}) da superfície dos plásticos em relação ao pH da solução, que influencia as atrações eletrostáticas. (Tourinho et al., 2019).

O mecanismo de preenchimento dos poros descreve a entrada e retenção de contaminantes nos na parede interna dos poros em nanoescala dos MPs. Torres et al., 2020 relatou que este mecanismo pode ser aplicado a polímeros vítreos (polímeros amorfos com alta temperatura de transição vítrea). Além disso, foi observado em pesticidas diclorodifenilniltricloroetano (DDT) e fenantreno com MPs de PVC e PE (Torres et al., 2020).

As ligações de hidrogénio são interações eletrostáticas fracas específicas, envolvendo o ião hidrogénio H⁺, e podem afetar a sorção de polímeros quando grupos dadores e recetores de prótons estão envolvidos e presentes. A atuação deste mecanismo é bastante limitada para uma vasta gama de polímeros, no entanto, pode aumentar significativamente a capacidade de sorção (Torres et al., 2020). Um estudo de caso relatado por Tourinho et al. revelou que a PA tinha apresentou maior capacidade de sorção para um grupo de antibióticos do que o PVC, PE, PS e PP, devido à ligação de hidrogénio provocada pelo grupo amida característico da PA.

Outro mecanismo que também promove a adsorção de produtos químicos em MPs são as ligações de Van der Waals, que são interações fracas entre moléculas que não envolvem ligações covalentes ou iónicas. Este mecanismo ocorre em polímeros alifáticos, como o PE e PVC.

Por último as interações π - π são referem-se à atração entre moléculas aromáticas e ocorrem em polímeros aromáticos, como o PE (Tourinho et al., 2019).

5.1. Contaminantes adsorvidos em microplásticos: casos de estudo

5.1.1. Compostos orgânicos

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são produtos químicos sintéticos que se caracterizam pela sua resistência a múltiplos processos de degradação ambiental. Essa propriedade permite que esses poluentes acumulem em diferentes ambientes por longos períodos, podendo causar efeitos adversos na biota (Torres et al., 2020).

Os POPs incluem pesticidas organoclorados (OCPs), produtos químicos industriais, como por exemplo os bifenilos policlorados (PCBs), e subprodutos gerados de forma não intencional durante processos industriais, degradação ou combustão, incluindo dioxinas policloradas e furanos (PCDFs) (ECHA, (2019).

Na literatura foi relatada a presença de POPs adsorvidos a MPs provenientes de três matrizes ambientais: sedimentos de praia, água do mar e água doce. Entre os MPs mais estudados os mais investigados foram os de PP, seguidos de PE, PS e PET. A técnica mais utilizada foi a cromatografia gasosa – espectrometria de massa (GC-MS).

A presença de PCBs, substâncias utilizadas em dielétricos, líquidos de refrigeração de dispositivos elétricos, transformadores, interruptores, entre outros, foi investigada em MPs encontrados em sedimentos de uma praia em Hong Kong. As mesmas ordens de magnitude foram encontradas na Baía de Tóquio (126,13 ng/g) e na Baía de Sagami (52,12 ng/g), ou seja, de modo geral, os países asiáticos apresentaram valores altos de concentrações de PCBs. Em Portugal, a praia da Fonte da Telha (14,52 ng/g) e Cresmina (13,05 ng/g) também mostraram concentrações próximas. Embora haja uma distância geográfica entre eles, essas semelhanças podem ser atribuídas à capacidade de adsorção dos MPs, que, ao serem transportadas, carregam consigo também o contaminante adsorvido (Torres et al., 2020).

Pela capacidade de adsorção dos MPs que ao serem transportados, transportam também o contaminante adsorvido.

Num outro estudo, um grupo de investigadores observou a maior concentração total de 16 PAHs, que são um grupo com mais de 100 produtos químicos diferentes, em sedimentos da praia da Fonte da Telha (599 ng/g). Entre eles, os PAHs mais abundantes foram o criseno (59,43 ng/g), o pireno (109,57 ng/g) e o benzo(e)pireno (99,97 ng/g). Em sedimentos da praia de Hong Kong, abundância de PAHs individuais variou de 0,13 ng/g a 121,35 ng/g, com destaque para o fenantreno (121,5 ng/g), o pireno (93,7 ng/g) e o fluoranteno (55,05 ng/g). A presença destes dois últimos PAHs pode estar associada à combustão incompleta de combustíveis orgânicos, como o carvão (Torres et al., 2020).

Torres et al., 2020 relatou que não são apresentados os resultados sobre as concentrações de poluentes orgânicos em MP baseados em cada tipo de polímero, no entanto, alguns estudos mencionam que PE e PP possuem uma maior capacidade de adsorver poluentes orgânicos hidrofóbicos comparando com outros polímeros. Além disso, estes polímeros foram relatados como dois dos polímeros mais abundantes em amostras de água do mar, água doce e sedimentos.

5.1.2. Metais Pesados

Os metais pesados englobam metais e metaloides, como por exemplo, o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o arsénio (As) são tóxicos para organismos vivos mesmo em concentrações mínimas, destacando-se como uma séria preocupação ambiental devido à contaminação do meio ambiente por essas substâncias.

Um grupo de investigadores comparou a adsorção de céσιο (S) e estrôncio (Sr) em MPs de PE após a formação de biofilme em ecossistemas estuarinos, marinhos e de água doce. A capacidade de adsorção mais alta foi obtida com o Cs em água doce (80 mL/g) e a menor foi observada para Sr em ambientes estuarinos (5 mL/g). Contudo, os valores da eficiência de adsorção para ambos os elementos foram consideravelmente menores, por volta de 2 a 3 ordens de magnitude, quando comparados aos valores correspondentes determinados para sedimentos (Kinigopoulou et al., 2022).

Uma revisão abrangente conduzida por Torres et al. (2020) englobou a literatura sobre metais pesados em MPs no meio ambiente. Os estudos analisados abrangeram 5 países da Europa e da Ásia, considerando cinco matrizes ambientais distintas, como areia de praia, água doce, sedimento de manguezal, sedimento de rio e solo. Nesses estudos, foi observada a presença e quantificação de uma série de elementos, incluindo prata (Ag), alumínio (Al), arsénio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), molibdénio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimónio (Sb), estanho (Sn), titânio (Ti), urânio (U) e zinco (Zn), em MPs. O polímero mais utilizado nos estudos foi o PE, seguido do PP. Observou-se que o Ti foi o metal com a concentração média mais elevada (22 841, 05 µg/g), identificado em amostras de MPs recolhidas na zona litoral do

rio Beijn, na China. Outros estudos relataram a presença de Ti em MPs noutras zonas do planeta, mesmo as mais remotas como o giro do subtropical do Atlântico Norte. Esta alta concentração de Ti em amostras de MP pode ter origem na sorção que acontece no meio ambiente ou na constituição do plástico de origem, uma vez que o Ti pode ser adicionado ao plástico durante a sua fabricação como TiO_2 com o objetivo de bloquear os raios UV ou como pigmento branco.

O metal pesado relatado com a menor concentração em MP foi o Cd na areia da praia de Honk Kong ($<0,00063 \mu\text{g/g}$). Este metal pesado apresentou uma grande variabilidade de concentrações nos diferentes estudos, podendo ter chegado a uma diferença de 6 ordens de grandeza. A mesma situação acontece com os metais de Zn, Sb, Pb, Cu e Cr (Torres et al., 2020).

6. Envelhecimento de MPs no meio ambiente

A partir do momento que os MPs são depositados no meio ambiente acontecem várias reações naturais, como a exposição à luz solar, radiação térmica, biodegradação, flutuação de temperatura e abrasão física, que aceleram o processo de envelhecimento natural (Bhagat et al., 2022).

Zha et al., em 2021, divulgaram pesquisas que demonstraram a identificação do desgaste mecânico de MPs com base no tipo de partícula. Nomeadamente, as partículas de PS foram desgastadas pela areia, enquanto PE e PP não foram facilmente quebradas apenas pelo desgaste mecânico. Além disso, a exposição à luz solar também exerce influência significativa no envelhecimento dos MPs. Outro grupo de investigadores utilizou o PS como modelo e estudou a fotodegradação sob luz solar simulada por 150 dias e os resultados mostraram que a rugosidade superficial do MP aumentou significativamente e o seu tamanho de partícula diminuiu com o tempo de envelhecimento (Zha et al., 2021).

O envelhecimento rápido pode ser obtido por tecnologias de envelhecimento artificial em escala de laboratório, que pode ser comparado com décadas ou centenas de anos de processo de envelhecimento natural de MPs, estas mudanças em laboratório podem ser observadas em poucos dias ou meses. Os processos utilizados para o envelhecimento artificial normalmente são o fotoenvelhecimento, a oxidação química e o tratamento térmico. Para o processo de envelhecimento, as principais fontes de luz são as lâmpadas ultravioleta (UV) e as lâmpadas de xénon (Zha et al., 2021).

O processo de fotoenvelhecimento pode ser dividido em três etapas: iniciação, transferência e terminação da cadeia. Os MPs absorvem comprimentos de onda específicos de energia luminosa e como as propriedades de superfície dos MPs podem mudar com o tempo sob irradiação de luz em curtos períodos, torna assim esta tecnologia a mais utilizada para simular o processo de envelhecimento (Zha et al., 2021).

Bhagat et al., 2022 estudou a adsorção de dois contaminantes, fenantreno e azul de metileno, e utilizou dois MPs, polietileno de alta densidade (HDPE) e PP, avaliando como o envelhecimento dos MPs influencia a adsorção de contaminantes. A tecnologia utilizada foi o fotoenvelhecimento, com o auxílio de uma lâmpada ultravioleta. A adsorção de contaminantes orgânicos foi maior em MPs envelhecidos do que em virgens, com o contaminante azul de metileno o aumento foi de 4,7 vezes e o fenantreno teve um aumento de 1,9 vezes em comparação com as partículas virgens.

8. Materiais e Métodos

O principal objetivo desta dissertação consistiu em estudar a interação de diferentes MPs e o aditivo de plástico, trifenílfosfato (TPhP), simulando ambientes aquáticos e terrestres em escala laboratorial.

Desta forma, estudaram-se 6 sistemas ambientais diferentes ao longo do tempo, sendo 3 aquáticos e 3 terrestres, descrito na tabela 8.

Tabela 8 - Sistemas e condições simuladas.

Sistemas	Condições
Sistema 1	Simulação de ambiente aquático numa câmara de fitoclima com temperatura, luz e humidade controlada (ensaio a pH 5,5)
Sistema 2	Simulação de ambiente terrestre numa câmara de fitoclima com temperatura, luz e humidade controlada (ensaio a pH 5,5)
Sistema 3	Simulação de ambiente aquático numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 5,5)
Sistema 4	Simulação de ambiente terrestre numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 5,5)
Sistema 5	Simulação de ambiente aquático numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 4)
Sistema 6	Simulação de ambiente terrestre numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 4)

Em cada sistema foi estudada a interação entre o aditivo de plástico TPhP e três MPs (EVA, PS e PP) ao longo de 168 h. Durante a experiência, a interação físico-química MP-TPhP foi estudada através da determinação da concentração TPhP, na solução aquosa dos sistemas ambientais aquáticos e

terrestres em diferentes tempos da experiência (24, 72 e 168 h) e avaliação dos MPs utilizados em cada sistema por espectroscopia de Raman.

No sistema 1 e 2 as condições de temperatura, luz e humidade foram controladas, sendo a temperatura de 19,4°C, humidade de 41% em ciclos de 16h de luz fluorescente (total de 1250 lumens) seguidos de 8h de escuridão (Figura 1).



Figura 1 – Instalação experimental do sistema 1 e 2

Nos sistemas 3, 4, 5 e 6 foi montada uma instalação experimental para simular o envelhecimento rápido com o auxílio de uma lâmpada UV de 20W/50 Hz a uma temperatura constante (21°C), tal como se pode verificar na figura 2.



Figura 2 – Instalação do sistema 3,4,5 e 6: (A) Sistema aberto; (B) Sistema fechado

No total foram realizadas 18 experiências de simulação ambiental (SISTEMA 1 – 3 experiências (1 por cada MP), e conseqüentemente um número igual de experiências para o SISTEMA 2, 3, 4, 5 e 6.

Com estes 6 sistemas representados acima, o que se pretendeu foi avaliar a interação entre os MPs e o TPhP, estudando e analisando a sua concentração ao longo do tempo na solução aquosa, dos sistemas de simulação aquático e terrestre e nos MPs assim como a avaliação por espectroscopia Raman as possíveis alterações que ocorreram nos MPs em estudo. Foi também objetivo avaliar o efeito na interação entre TPhP-MP em condições de envelhecimento alterando o tipo de luz de exposição e o pH dos ensaios. Desta forma, cada experiência realizada para cada MP foi composta por 3 frascos (branco, controlo e ensaio) que foram estudados ao longo de 168 h. Além disso, antes do início dos testes, foram realizados testes preliminares para validação do método de extração do TPhP das soluções experimentais.

Por fim, realizou-se uma análise por espectroscopia Raman nos MPs usados nas experiências, bem como nos MPs em estado virgem, a fim de avaliar a possível ocorrência de modificações em sua estrutura e composição.

8.1. Materiais

8.1.1. Reagentes e Materiais

Os reagentes utilizados para a realização deste trabalho com a respetiva concentração utilizada e empresa da qual foram adquiridos, encontram-se listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Lista de reagentes utilizados com respetiva concentração e origem

Reagente	Concentração	Fabricante
TPhP	133 000 µg/L	Sigma Aldrich
n-hexano	99%	CARLO ERBA Reagents

Na tabela 10 encontram-se descritos, os tamanhos, as condições e as origens dos MPs utilizados no estudo e na figura 3, as respetivas imagens dos MPs.

Tabela 10 - Lista dos MPs utilizados, assim como o tamanho das partículas, condição e origem.

Microplástico	Tamanho da partícula	Condição	Empresa
Eva	3-5 mm	Universal	GoodFellow
PP	5 mm	Homopolímero	GoodFellow
PS	3-5 mm	-	GoodFellow

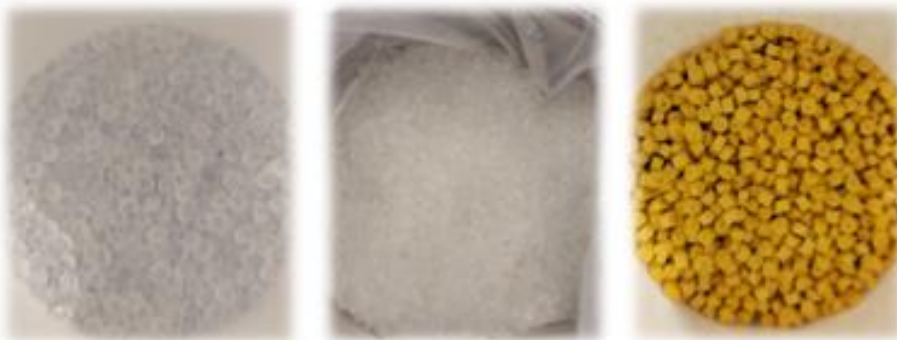


Figura 3 - Microplásticos utilizados: (A) EVA, (B) PP e (C) PS

Além disso, utilizou-se como materiais, água desionizada e um solo Lufa certificado. Na figura 4, apresenta-se o solo certificado utilizado para o presente estudo.



Figura 4 - Solo certificado utilizado

8.1.2. Equipamentos

O principal equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso (GC-2010) com detetor fotométrico de chama (GC-FPD) da Shimadzu (Figura 5). A análise foi realizada utilizando uma coluna capilar de GC Zebron-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). O gás de arraste foi o hélio a 1,5 mL/min com uma velocidade linear de 25,4 cm s⁻¹. O injetor estava a 250 °C e a injeção foi realizada no modo splitless, e os analitos foram detetados a 290 °C. A coluna foi programada para 100 °C, que foi mantida por 1 min antes de aumentar para 170 °C a uma taxa de 20 °C/min, onde foi mantida por 1 min. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 210 °C a 4 °C/min e mantida por 1 min, e por fim, aumentada a 15 °C/min até 290 °C, onde foi mantida por 5 min. A operação do sistema foi realizada pelo software GCsolution da Shimadzu.

A curva de calibração foi efetuada com soluções padrão de TPhP com uma gama de concentrações entre 25 e 150 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

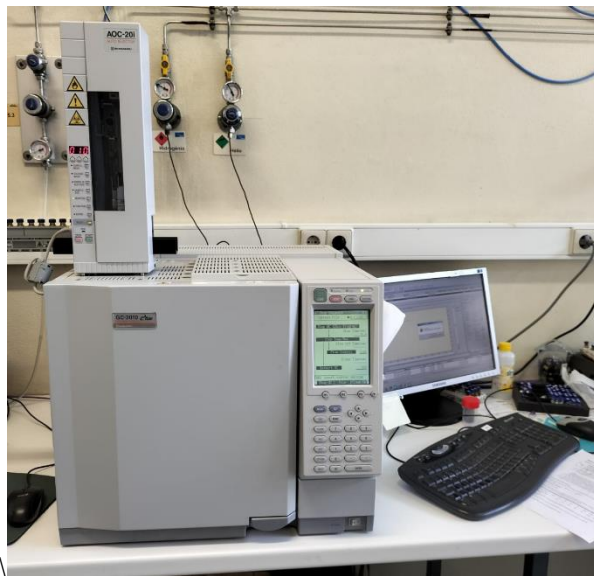


Figura 5- Cromatógrafo Gasoso com Detetor Fotométrico de Chama (GC-FPD)

Para os sistemas 1 e 2, foi utilizada uma câmara de fitoclima (Binder; KBWF 240, USA) equipada com 10 lâmpadas de luz fluorescente de fluxo luminoso de 1250 lumens cada e uma incubadora (Lovibond, Liebherr FKU 1800, Alemanha), respetivamente, representadas na figura 6. Estes equipamentos foram utilizados para manter as condições de temperatura, humidade e luz controladas.



Figura 6 - (A) Câmara de fitoclíma; (B) Incubadora

Os espectros Micro-Raman foram registados à temperatura ambiente, utilizando um espectrómetro Renishaw InVia Qontor, equipado com um microscópio ótico. Este estudo foi realizado utilizando 633 nm de um laser He-Ne como excitação. A potência máxima do laser utilizada foi de 100 mW, que se mostrou adequada para as medições sem aquecimento das amostras. O microscópio está equipado com uma lente de longa distância de trabalho de 50× e a luz espalhada foi registada na faixa espectral de 3500–100 cm^{-1} . A resolução espectral foi superior a 2 cm^{-1} .

8.2. Procedimento experimental

8.2.1. Preparação das experiências de simulação de ambientes aquáticos e terrestres – otimização da metodologia

Foram realizados testes preliminares para avaliar se um passo da homogeneização na preparação das experiências antes da extração do TPhP da respetiva solução aquosa era necessário. O recurso à agitação recorrendo à utilização de um vórtex consome tempo e energia, e o objetivo foi conseguir usar um método o mais verde possível. Desta forma, foram realizados quatro ensaios, dois simulando ambiente terrestre e dois ambiente aquático com e sem a utilização de agitação.

Mais detalhadamente, a cada experiência de simulação de ambiente terrestre foram utilizados dois frascos de 20 mL onde foi adicionado cerca de 2 g de solo certificado e de seguida foi adicionado 10 mL de solução de 100 $\mu\text{g/L}$ TPhP. A solução de TPhP de concentração 100 $\mu\text{g/L}$ foi preparada a partir de uma solução mãe de TPhP de concentração 133 000 $\mu\text{g/L}$.

De seguida, um dos frascos foi agitado no vórtex durante 1 min e o outro não foi agitado recorrendo ao vórtex. As experiências de simulação de ambiente aquático foram realizadas utilizando o mesmo procedimento sem adição de solo. Por fim, os frascos das experiências com agitação foram centrifugados durante 5 min, a 1500 rpm a 18°C.

A extração do TPhP da solução aquosa foi realizada recorrendo a uma extração líquido-líquido. Para um frasco de 4 mL, pipetou-se uma alíquota de 1 mL da solução aquosa de cada experiência e de seguida foi adicionado 1 mL de n-hexano, a mistura foi misturada recorrendo ao vórtex durante 1 min. Por fim, o frasco ficou em repouso durante 10 min para promover a separação entre água-n-hexano e com o auxílio de filtros de seringa PTFE de 0,22 μm , 500 μL do sobrenadante foram filtrados para vials e armazenados a -18°C. Antes da injeção no GC-FPD, transferiram-se 150 μL do filtrado para um

vial com microinsert e analisado no GC-FPD. A figura 7 esquematiza o procedimento realizado para a otimização da metodologia de extração de TPhP da solução aquosa dos sistemas de simulação ambiental.

A determinação da curva de calibração, limites de deteção (LOD) e quantificação (LOQ) foram realizadas para a análise GC-FPD do TPhP. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9994, demonstrando a linearidade da curva de calibração. Os LOD e LOQ obtidos para o TPhP foram, respetivamente, 5,8 e 17,7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

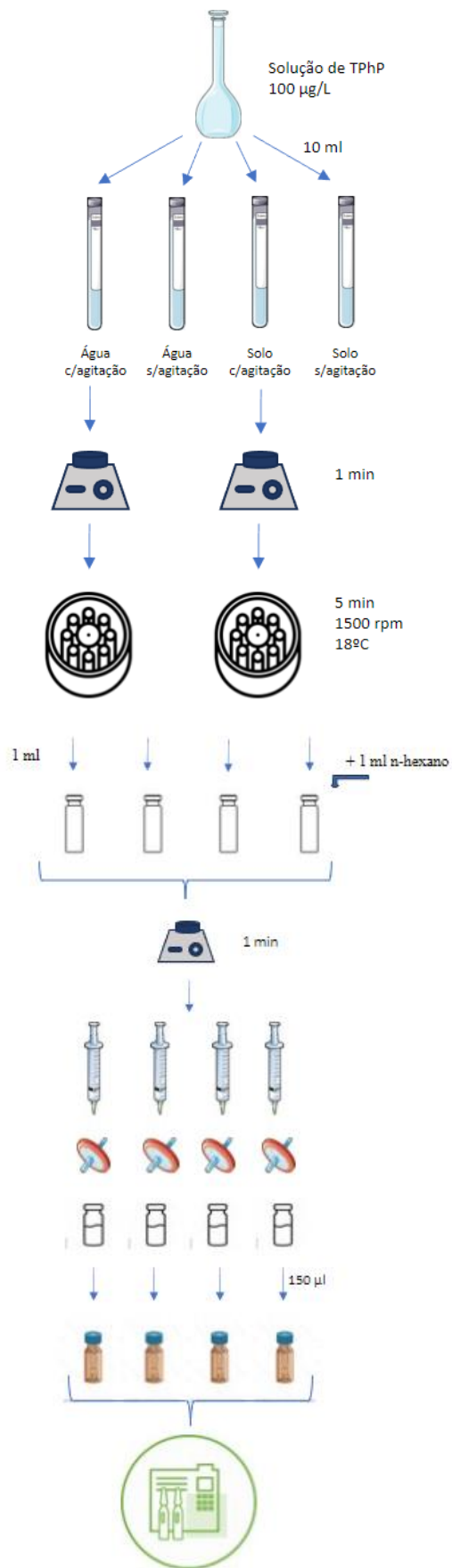


Figura 7 – Otimização do método de extração de TPhP da solução aquosa dos sistemas ambientais.

8.2.2. Simulação de ambiente aquático – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa e MP

8.2.2.1. Simulação de ambiente aquático numa câmara de fitoclima com temperatura, luz e humidade controlada (ensaio a pH 5,5)

No SISTEMA 1 foi estudada a interação entre os MPs e o TPhP, recorrendo a uma câmara de fitoclima, com temperatura, luz e humidade controlada simulando um ambiente aquático a pH 5,5. Foram estudados três MPs diferentes: EVA, PP e PS.

Para a preparação do SISTEMA aquático foram preparadas três experiências (branco (B), controlo (CA) e ensaios ao longo do tempo (EA) compostas por cinco frascos de ensaio (para cada MP) para serem colocados na câmara de fitoclima. Para os EA foram feitos 3 frascos para serem amostrados nos tempos definidos de recolha de alíquotas. No frasco B adicionaram-se 10 mL de uma solução de TPhP de concentração de 100 µg/L. Nos frascos CA, EA 24, EA 72 e EA 168 foram adicionados 10 mL da solução de TPhP 100 µg/L e quatro unidades virgens do MP em estudo em cada frasco. Na tabela 11 está resumido a composição de cada frasco.

Tabela 11 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 1

Experiência	Composição de cada frasco
B	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5
CA	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs
EA	(10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs) (3 frascos para recolha de alíquotas às 24, 72 e 168 h)

Nos frascos B e CA foi retirada uma alíquota de 1 mL de solução aquosa nos tempos 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h. Nos frascos EA (24, 72 e 168) retirou-se uma alíquota de 1 mL de solução e uma unidade de MP para diferentes frascos nos tempos 24, 72 e 168 h. O esquema de recolha de alíquotas e MPs ao longo do tempo dos ensaios está resumido na tabela 12. O método de extração realizado está descrito na secção 8.2.1.

Com uma micropipeta foram retirados 500 µL do sobrenadante e filtrados para um vial com o auxílio de filtros de seringa. De seguida, transferiu-se 150 µL do filtrado e foram colocados num vial com microinsert e analisou-se no GC-FPD.

No final das experiências, recolheu-se os MPs do frasco CA, filtrou-se e observou-se os MPs (envelhecidos e virgens) num microscópio ótico acoplado a um espectrómetro Raman. De seguida, foram capturadas imagens para serem utilizadas para avaliação das mudanças físicas ocorridas. Por fim, realizou-se uma análise por espectroscopia Raman dos MPs colhidos da experiência, e de MPs em estado virgem, a fim de avaliar a possível ocorrência de modificações em sua estrutura e composição.

Tabela 12 - Recolha de alíquotas ao longo dos ensaios

SISTEMA 1										
MP	Experiência	Recolha	Tempo (h)							
			0	24	48	72	96	120	144	168
EVA	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x				x
		MP		x		x				x
PP	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x				x
		MP		x		x				x
PS	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x		x		x
		MP		x		x				x

Legenda: A: Alíquota; MP: Microplástico;

8.2.2.2. Simulação de ambiente aquático numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 5,5)

No SISTEMA 3 foi estudada a interação entre os MPs e o TPhP, recorrendo a uma incubadora em ambiente de condições de envelhecimento com o auxílio a uma lâmpada UV com pH 5,5 simulando um ambiente aquático. Foram estudados três MPs diferentes: EVA, PP e PS.

Para a preparação de cada SISTEMA aquático foram preparadas três experiências (B, CA e EA) compostas por cinco frascos (para cada MP) para serem colocados na incubadora com a lâmpada UV inserida. No frasco B adicionou-se 10 mL de uma solução de TPhP a pH 5,5, anteriormente preparada, de concentração de 100 µg/L. Nos frascos CA, EA 24, EA 72 e EA 168 foram adicionados 10 mL da solução de TPhP 100 µg/L e quatro unidades virgens do MP em estudo em cada frasco. Na tabela 13 está resumido a composição de cada frasco.

Tabela 13 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 3

Designação	Constituição de cada frasco de ensaio
B	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5
CA	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs
EA 24, 72, 168	(10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs) (3 frascos para recolha de alíquotas às 24, 72 e 168 h)

Nos frascos B e CA foi retirada uma alíquota de 1 mL de solução aquosa nos tempos 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h. Nos frascos EA (24, 72 e 168) retirou-se uma alíquota de 1 mL de solução e uma unidade de MP para diferentes frascos nos tempos 24, 72 e 168 h. O esquema de recolha de alíquotas ao longo do tempo dos ensaios está resumido na tabela 14. O método de extração realizado está descrito na secção 8.2.1.

Com uma micropipeta foram retirados 500 µL do sobrenadante e filtrados para um vial com o auxílio de filtros de seringa. De seguida, transferiu-se 150 µL do filtrado e foram colocados num vial com microinsert e analisou-se no GC-FPD.

No final das experiências, recolheu-se os MPs do frasco CA, filtrou-se e observou-se os MPs (envelhecidos e virgens) num microscópio ótico acoplado a um espectrómetro Raman. De seguida, foram capturadas imagens para serem utilizadas para avaliação das mudanças físicas ocorridas. Por fim,

realizou-se uma análise por espectroscopia Raman dos MPs colhidos da experiência, e de MPs em estado virgem, a fim de avaliar a possível ocorrência de modificações em sua estrutura e composição.

Tabela 14 - Resumo dos ensaios realizados para o sistema 3

SISTEMA 3										
MP	Experiência	Recolha	Tempo (h)							
			0	24	48	72	96	120	144	168
EVA	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x				x
		MP		x		x				x
PP	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x				x
		MP		x		x				x
PS	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x		x		x
		MP		x		x				x

Legenda: A: Alíquota; MP: Microplástico;

8.2.2.3. Simulação de ambiente aquático numa incubadora em condições de envelhecimento (utilização de lâmpada UV e ensaios a pH 4)

No SISTEMA 5 foi estudada a interação entre os MPs e o TPhP, simulando um ambiente aquático em condições de envelhecimento com o auxílio de uma lâmpada UV e alterando o pH da solução aquosa para pH 4. Foram estudados três MPs diferentes: EVA, PP e PS.

Para a preparação de cada SISTEMA aquático foram preparadas três experiências (B, CA e EA) compostas por cinco frascos (para cada MP) para serem colocados na incubadora com a lâmpada UV inserida. No frasco B adicionou-se 10 mL de uma solução de TPhP a pH 5,5, anteriormente preparada, de concentração de 100 µg/L. Nos frascos CA, EA 24, EA 72 e EA 168 foram adicionados 10 mL da solução de TPhP 100 µg/L e quatro unidades virgens do MP em estudo em cada frasco. Na tabela 15 está resumido a composição de cada frasco.

Tabela 15 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 5

Designação	Constituição de cada frasco
B	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5
CA	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs
EA 24, 72, 168	(10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs) (3 frascos para recolha de alíquotas às 24, 72 e 168 h)

Nos frascos B e CA foi retirada uma alíquota de 1 mL de solução aquosa nos tempos 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h. Nos frascos EA (24, 72 e 168) retirou-se uma alíquota de 1 mL de solução e uma unidade de MP para diferentes frascos nos tempos 24, 72 e 168 h. O esquema de recolha de alíquotas ao longo do tempo dos ensaios está resumido na tabela 16. O método de extração realizado está descrito na secção 8.2.1.

Com uma micropipeta foram retirados 500 µL do sobrenadante e filtrados para um vial com o auxílio de filtros de seringa. De seguida, transferiu-se 150 µL do filtrado e foram colocados num vial com microinsert e analisou-se no GC-FPD.

No final das experiências, recolheu-se os MPs do frasco CA, filtrou-se e observou-se os MPs (envelhecidos e virgens) num microscópio ótico acoplado a um espectrómetro Raman. De seguida, foram capturadas imagens para serem utilizadas para avaliação das mudanças físicas ocorridas. Por fim,

realizou-se uma análise por espectroscopia Raman dos MPs colhidos da experiência, e de MPs em estado virgem, a fim de avaliar a possível ocorrência de modificações em sua estrutura e composição.

Tabela 16 - Resumo dos ensaios realizados para o sistema 5

SISTEMA 5										
MP	Experiência	Recolha	Tempo (h)							
			0	24	48	72	96	120	144	168
EVA	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x				x
		MP		x		x				x
PP	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x				x
		MP		x		x				x
PS	B	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	CA	A	x	x	x	x	x	x	x	x
	EA 24, 72, 168	A		x		x		x		x
		MP		x		x				x

Legenda: A: Alíquota; MP: Microplástico;

8.2.3. Simulação de ambiente terrestre – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa, solo e MP

8.2.3.1. Simulação de ambiente terrestre numa câmara de fitoclima com temperatura, luz e humidade controlada (ensaio a pH 5,5)

No SISTEMA 2 foi estudada a interação entre os MPs e o TPhP, recorrendo a uma câmara de fitoclima, com temperatura, luz e humidade controlada simulando um ambiente terrestre a pH 5,5. Foram estudados três MPs diferentes: EVA, PP e PS.

Para a preparação do SISTEMA terrestre foram preparadas três experiências (branco (B), controlo (CS) e Ensaio ao longo do tempo (ES) compostas por cinco frascos de ensaio (para cada MP) para serem colocados na câmara de fitoclima. Para os ES foram feitos 3 frascos para serem amostrados nos tempos definidos de recolha de alíquotas. No frasco B adicionaram-se 10 mL de uma solução de TPhP de concentração de 100 µg/L. Nos frascos CS, ES 24, ES 72 e ES 168 foram adicionados 10 mL da solução de TPhP 100 µg/L, quatro unidades virgens do MP em estudo em cada frasco e 2g de solo certificado. Na tabela 17 está resumido a composição de cada frasco.

Tabela 17 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 2

Designação	Constituição de cada frasco de ensaio
B	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5
CS	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs + 2g de solo certificado
ES 24, 72, 168	(10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs + 2g de solo certificado) (3 frascos para recolha de alíquotas às 24, 72 e 168 h)

O esquema de recolha de alíquotas ao longo do tempo dos ensaios é o mesmo que os sistemas anteriores. O método de extração realizado está descrito na secção 8.2.1.

8.2.3.2. Simulação de ambiente terrestre numa incubadora em condições de envelhecimento rápido (lâmpada UV) com pH 5,5

No SISTEMA 4 foi estudada a interação entre os MPs e o TPhP, recorrendo a uma incubadora em ambiente de condições de envelhecimento com o auxílio a uma lâmpada UV com pH 5,5 simulando um ambiente terrestre. Foram estudados três MPs diferentes: EVA, PP e PS.

Para a preparação do SISTEMA terrestre foram preparadas três experiências (branco (B), controlo (CS) e Ensaio ao longo do tempo (ES) compostas por cinco frascos de ensaio (para cada MP) para serem colocados na câmara de fitoclima. Para os ES foram feitos 3 frascos para serem amostrados nos tempos definidos de recolha de alíquotas. No frasco B adicionaram-se 10 mL de uma solução de TPhP de concentração de 100 µg/L. Nos frascos CS, ES 24, ES 72 e ES 168 foram adicionados 10 mL da solução de TPhP 100 µg/L, quatro unidades virgens do MP em estudo em cada frasco e 2g de solo certificado. Na tabela 18 está resumido a composição de cada frasco.

Tabela 18 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 4

Designação	Constituição de cada frasco
B	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5
CS	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs + 2g de solo certificado
ES 24, 72, 168	(10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs + 2g de solo certificado) (3 frascos para recolha de alíquotas às 24, 72 e 168 h)

O esquema de recolha de alíquotas ao longo do tempo dos ensaios é o mesmo que os sistemas anteriores. O método de extração realizado está descrito na secção 8.2.1.

8.2.3.3. Simulação de ambiente aquático numa incubadora em condições de envelhecimento (utilização de lâmpada UV e ensaios a pH 4)

No SISTEMA 6 foi estudada a interação entre os MPs e o TPhP, simulando um ambiente em condições de envelhecimento com o auxílio de uma lâmpada UV com pH 4 em ambiente terrestre. Foram estudados três MPs diferentes: EVA, PP e PS.

Para a preparação do SISTEMA terrestre foram preparadas três experiências (branco (B), controlo (CS) e Ensaio ao longo do tempo (ES) compostas por cinco frascos de ensaio (para cada MP)

para serem colocados na câmara de fitoclima. Para os ES foram feitos 3 frascos para serem amostrados nos tempos definidos de recolha de alíquotas. No frasco B adicionaram-se 10 mL de uma solução de TPhP de concentração de 100 µg/L. Nos frascos CS, ES 24, ES 72 e ES 168 foram adicionados 10 mL da solução de TPhP 100 µg/L, quatro unidades virgens do MP em estudo em cada frasco e 2g de solo certificado. Na tabela 19 está resumido a composição de cada frasco.

Tabela 19 - Resumo da constituição dos frascos de ensaio do SISTEMA 6

Designação	Constituição de cada frasco de ensaio
B	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5
CS	10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs + 2g de solo certificado
ES 24, 72, 168	(10 mL de solução de TPhP de concentração 100 µg/L a pH 5,5 + 4 unidades de MPs + 2g de solo certificado) (3 frascos para recolha de alíquotas às 24, 72 e 168 h)

O esquema de recolha de alíquotas ao longo do tempo dos ensaios é o mesmo que os sistemas anteriores. O método de extração realizado está descrito na secção 8.2.1.

9. Resultados e Discussão

O presente capítulo tem como propósito a apresentação e a análise dos resultados obtidos ao longo do trabalho experimental. A organização dos resultados apresentados, encontram-se de acordo com a orientação definida no capítulo anterior.

9.1. Preparação das experiências de simulação de ambientes aquáticos e terrestres – otimização da metodologia

O recurso à agitação através da utilização de um vórtex, consome tempo e energia, logo avaliou-se a necessidade de homogeneização das soluções antes da extração do TPhP através de testes comparativos com e sem agitação. Contudo, verificou-se que os testes com e sem agitação apresentaram resultados semelhantes, e por essa razão foi eliminado este passo na preparação das amostras. No gráfico 8, tem um exemplo do resultado obtido para o ambiente aquático mostrando que a concentração de TPhP não varia significativamente com a utilização de agitação.

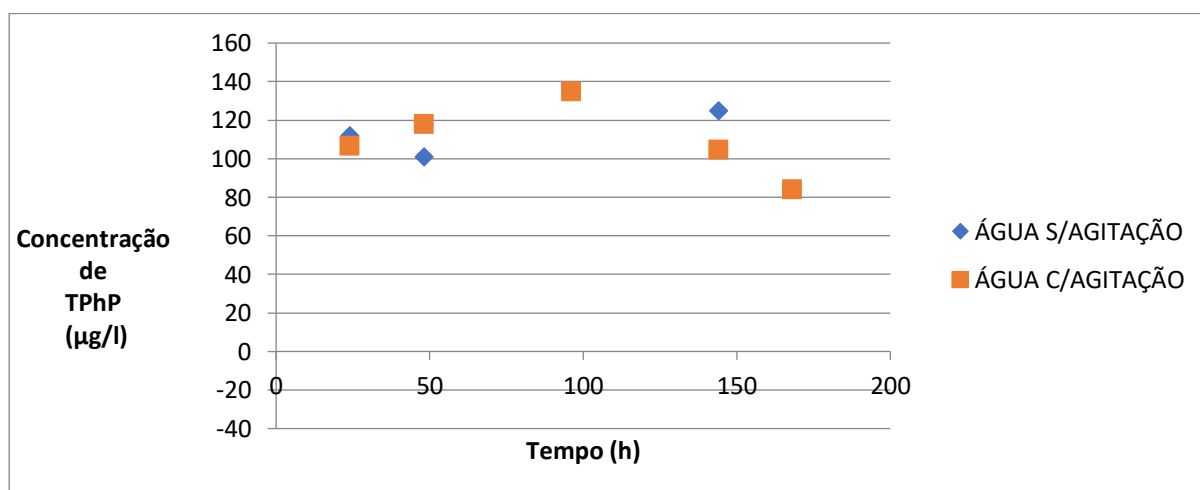


Figura 8 - Gráfico dos testes de otimização da metodologia

9.2. Simulação de ambiente aquático – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa e MP

Foram efetuados testes com o objetivo de avaliar a interação do TPhP com o MP simulando ambientes aquáticos, estudando e analisando a sua concentração ao longo do tempo na solução aquosa dos sistemas e nos MPs. Além disso, também se pretendeu avaliar o efeito na interação TPhP-MP em condições de envelhecimento alterando o tipo de luz de exposição e o pH dos ensaios, dando origem aos diferentes sistemas aquáticos (1,3 e 5).

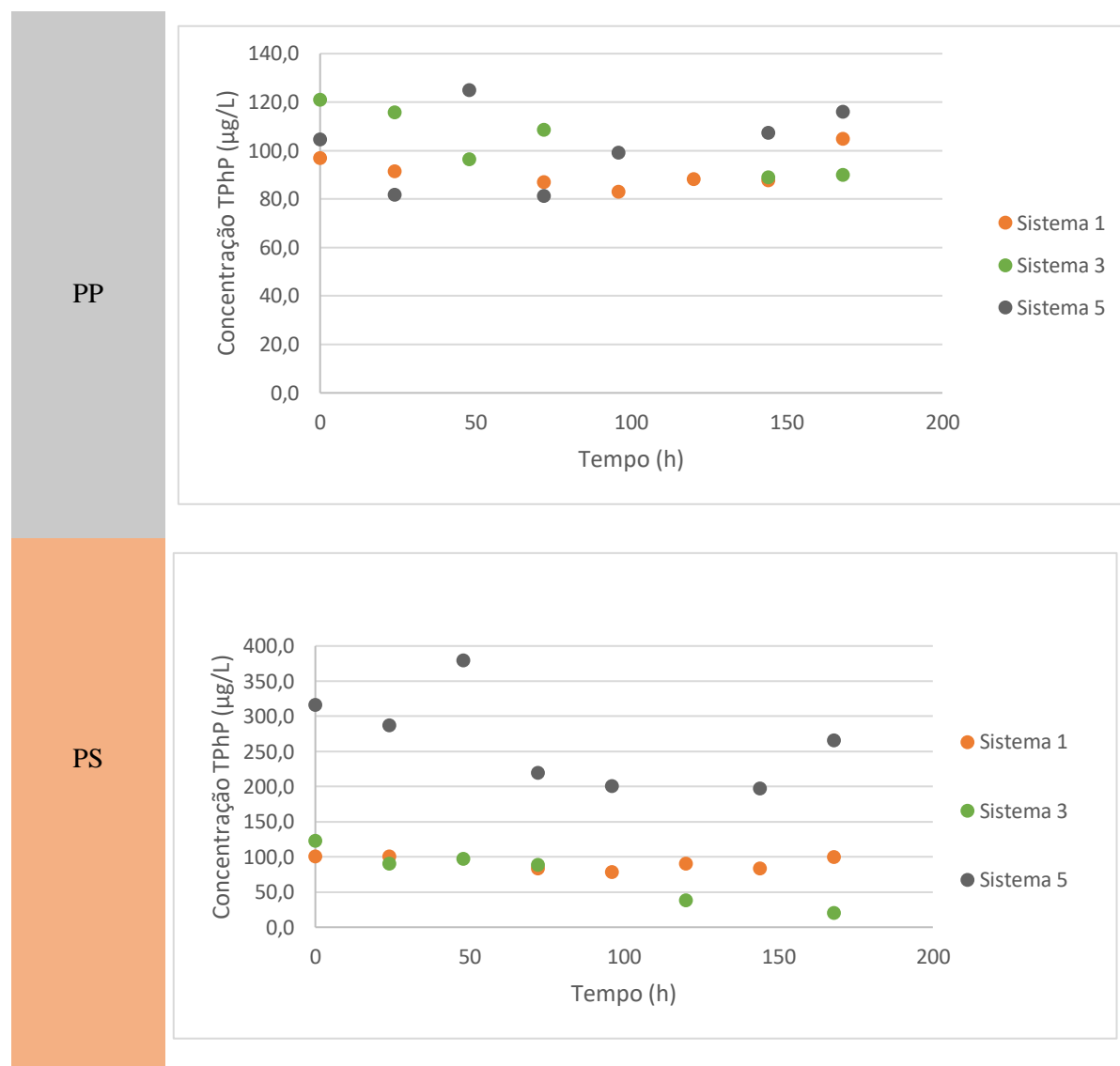
A figura 9 apresenta os gráficos das experiências de CA para cada MP estudado ao longo do tempo. As experiências de CA para o MP PP na presença de uma solução de TPhP demonstraram que a concentração do TPhP variou entre 80-120 $\mu\text{g/L}$ durante o período de 168 h das experiências. No entanto, ao longo desse período, o comportamento do TPhP em solução não mostrou uniformidade nos sistemas estudados, não revelando nenhuma tendência clara, o que resultou na não obtenção do equilíbrio entre MPs e TPhP.

Martinho et al., 2022 relatou que alguns estudos mencionaram que o equilíbrio (tempo para reter e transportar determinado contaminante) de PE e PP para certos contaminantes, pode ser entre 20 e 80 dias e que o tamanho da partícula de MP também influencia no processo de adsorção. Desta forma, como o presente estudo avaliou a interação MP-TPhP durante 168 h e utilizou MP com tamanhos acima de 3 mm, este tempo e tamanho de MP podem ter influência no resultado obtido. No entanto é importante realçar que os fatores ambientais podem influenciar as condições de equilíbrio e este pode ser alcançado mais lentamente do que o previsto.

Relativamente ao MP PS verifica-se um comportamento semelhante para os sistemas 1 (pH 5,5) e 3 (pH 5,5 UV), ou seja, a concentração de TPhP em solução mantém-se relativamente constante ao longo do tempo, mostrando alguma tendência de diminuição no sistema 3. No sistema 5 (pH 4 UV) a concentração de TPhP em solução sofreu variações ao longo do tempo e a sua concentração é superior à obtida para o sistema 1 e 3. Este aumento tão significativo do sistema 5, sugere que possa ter ocorrido erro humano na preparação da amostra.

Em todos os sistemas aquáticos em estudo o equilíbrio entre o PS-TPhP não foi atingido. Wang et al., 2020 relatou que foi realizado um estudo em que à medida que o pH aumentava de 3,0 para 7,0, a quantidade de um contaminante orgânico (tilosina) adsorvida em PS e PVC diminuía. A tilosina carregada positivamente foi adsorvido em PS e PVC devido à atração eletrostática quando o pH estava abaixo de 7,1.

Por último, o MP EVA no sistema 1 a concentração aumenta e diminui ao longo do tempo, sem atingir o equilíbrio. E nos sistemas 3 e 5 verifica-se em ambos uma diminuição do tempo sem atingir o equilíbrio.



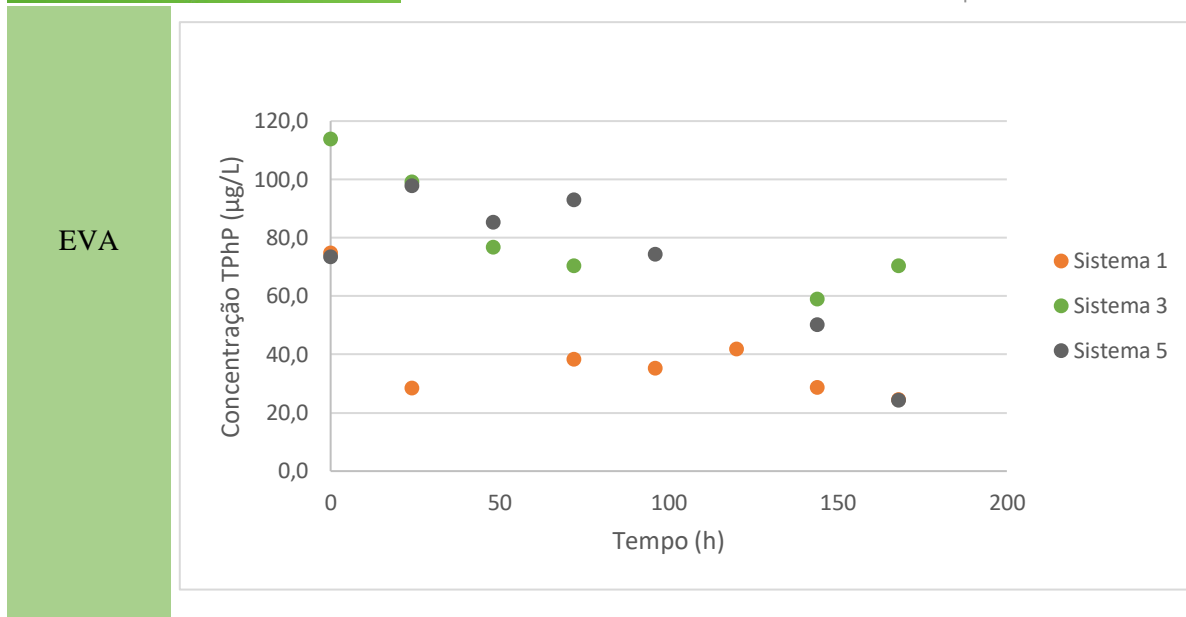
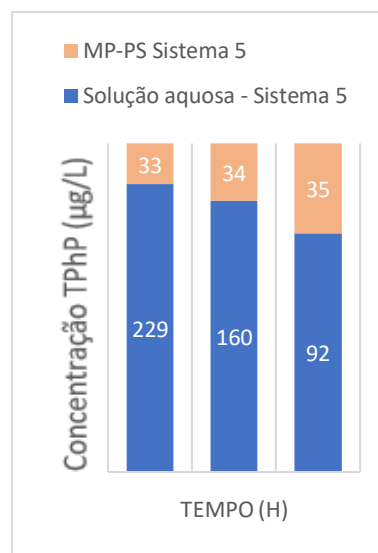
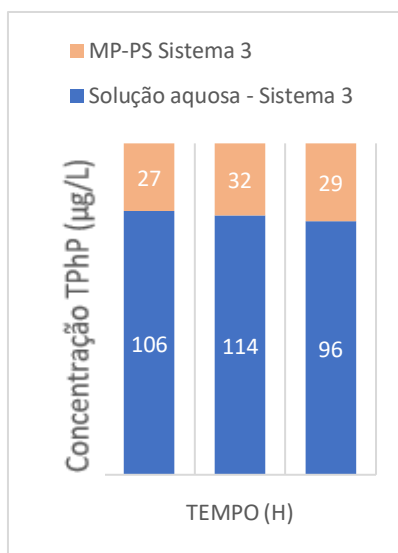
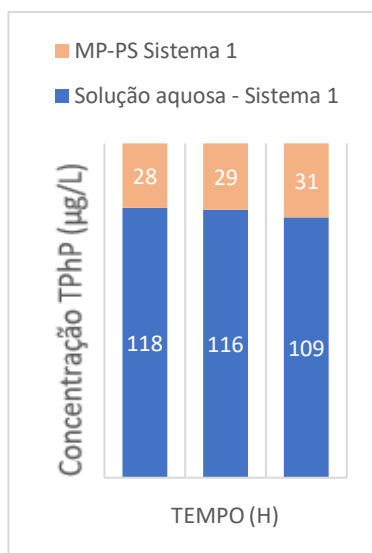
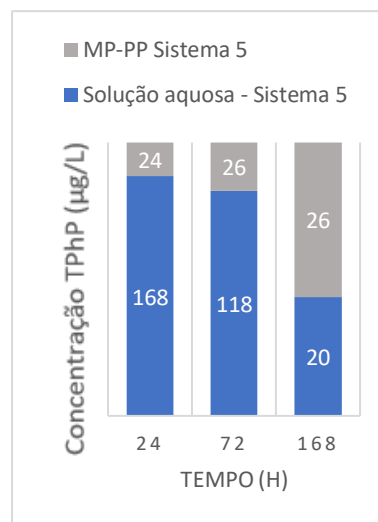
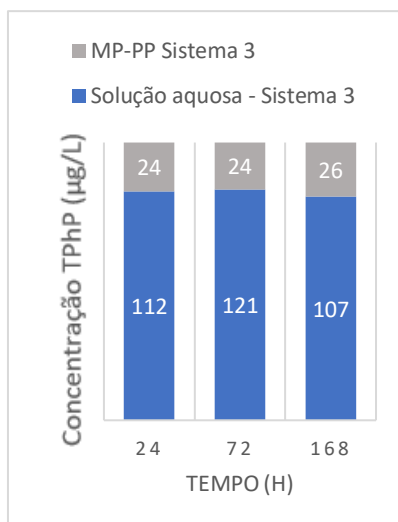
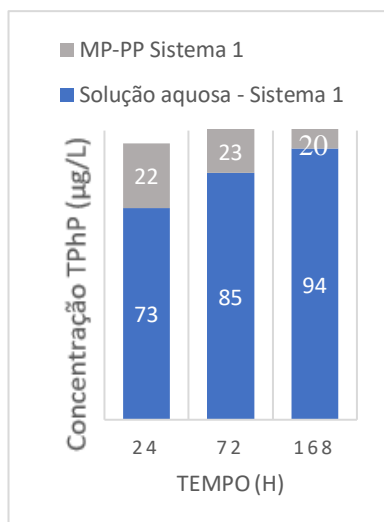


Figura 9 - Evolução ao longo do tempo da concentração de TPhP (em µg/L) das experiências de CA

Devido ao comportamento aleatório demonstrado do TPhP em solução na presença de MPs não foi possível atingir estados de equilíbrio. Como resultado, não foram apresentados os dados sobre a capacidade de adsorção dos sistemas em estudo. No entanto, foi possível analisar os sistemas calculando as concentrações de TPhP nos MPs e solução aquosa dos diferentes sistemas.

Realizaram-se experiências para avaliar a interação físico-química MP-TPhP através da determinação da concentração TPhP, na solução aquosa e no MP dos sistemas ambientais aquáticos em diferentes tempos de experiência EA (24, 72 e 168 h). Os resultados dos três sistemas aquáticos (1, 3 e 5) mostraram que o MP EVA foi o que apresentou maior afinidade com o aditivo de plástico TPhP variando a sua concentração na superfície do EVA entre 20-109 µg/L, o que pode estar relacionado tanto a sua estrutura física como a sua composição química, tamanho da partícula, pH das experiências. Tourinho et al., relatou que as partículas com maior área/volume tenham maior capacidade de adsorção, ou seja as partículas de tamanho inferior e partículas com formas irregulares, como é o caso do MP EVA, que de todos os MPs é o que apresenta forma mais irregular.

Nos sistemas MPs-PP e MPs-PS as concentrações de TPhP em solução e nos respetivos MP estão apresentadas na figura 10, e verificou-se que os MP adsorveram cerca de 20% de TPhP na sua superfície variando assim a concentração entre 22-35 µg/L.



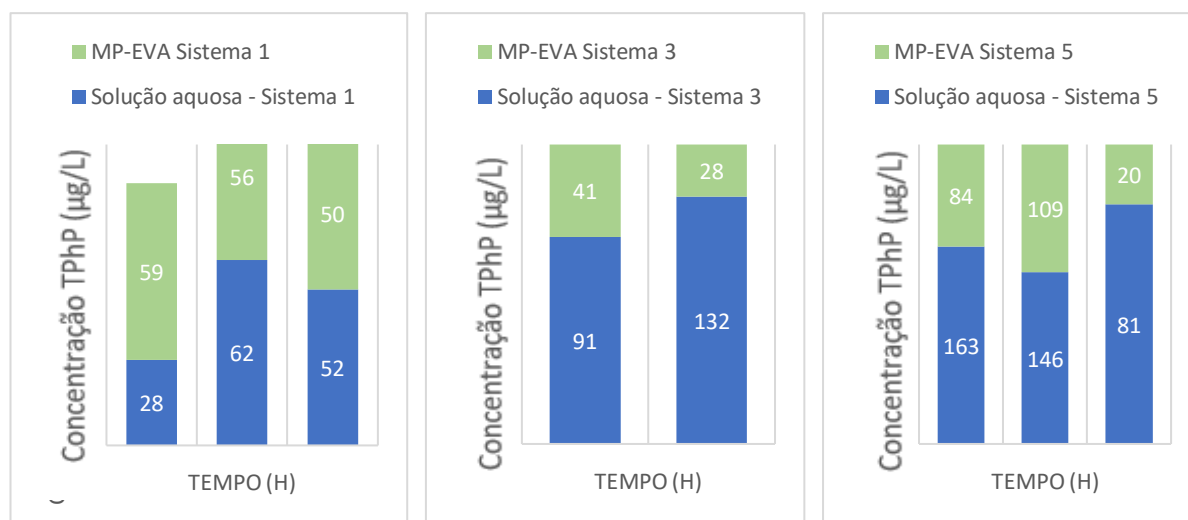


Figura 10 - Gráficos das concentrações de TPhP dos MPs para cada sistema aquático em µg/L

Depois de avaliados os gráficos dos sistemas aquáticos em µg/L, converteu-se os valores dos MPs para quantidade de TPhP por massa de adsorvente (µg/g), que no caso dos sistemas aquáticos, o único adsorvente é o MP. Tal como referido acima, a adsorção do TPhP aos MPs é baixa (20%). Martinho et al., 2022 relatou que os níveis baixos de concentração de endosulfan adsorvidos nos MPs com estas faixas de tamanho (3-5mm) eram esperados uma vez se sabe que a área de superfície específica e a capacidade de adsorção aumentam à medida que o tamanho da partícula diminui, tal como se pode verificar na tabela 20. A tabela demonstra que o envelhecimento com lâmpada UV e diminuição do pH para pH 4 favoreceu a adsorção do contaminante ao MP.

Tabela 20 - Concentração de TPhP no MP (µg/g)

MP	Tempo (h)	Capacidade de adsorção de TPhP no MP (µg/g)		
		Sistema 1	Sistema 3	Sistema 5
PP	24	0,82	0,86	0,95
	72	0,83	0,89	1,02
	168	0,74	0,94	1,04
PS	24	1,54	1,50	1,79

	72	1,57	1,74	1,85
	168	1,68	1,62	1,91
EVA	24	3,36	2,32	4,83
	72	3,20	1,60	6,21
	168	2,87	1,15	1,15

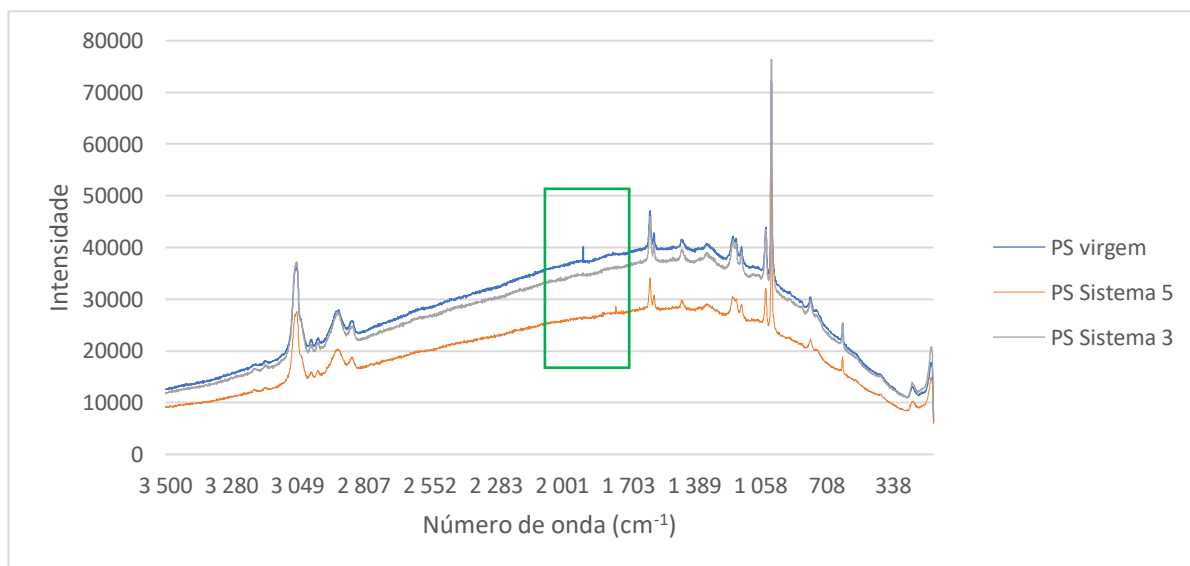
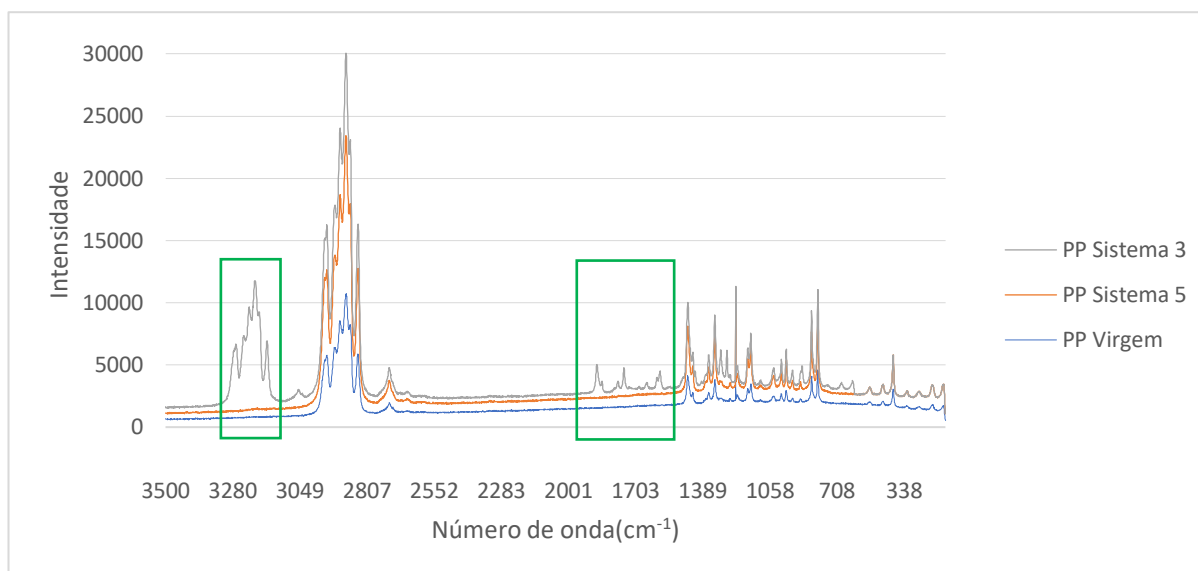
A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva que foi utilizada para estudar a composição e estrutura dos MPs virgens e dos MPs envelhecidos obtidos após as experiências, através do fenómeno da dispersão de Raman. A dispersão de Raman é um método que permite estudar os estados vibracionais das moléculas, sendo que na espectroscopia de Raman e na espectroscopia de IV estão envolvidas energias de transição semelhantes. Deste modo, as informações obtidas por ambas as técnicas são complementares. A partir dos espectros do Raman foi possível perceber que o envelhecimento através da alteração do tipo de radiação e do pH provocou mudanças na composição química dos MPs.

Para o MP PP não houve aumento da intensidade nos espetros dos MPs dos sistemas 3 e 5, mas houve o aparecimento de novas bandas. O espectro de Raman dos MPs PP colhidos dos sistemas 3 e 5 após envelhecimento com lâmpada UV e pH 4 e 5,5, apresentou novas bandas que são características de compostos como os hidrocarbonetos com ligações $\nu(\text{C-H})$ (2800-3000 cm^{-1}), $\nu(=\text{C-H})$ (3000-3100 cm^{-1}) e $\nu(=\text{C-H})$ (3300 cm^{-1}), com grupos haletos orgânicos com ligações $\nu(\text{C-Cl})$ (550-800 cm^{-1}), $\nu(\text{C-Br})$ (500-700 cm^{-1}), com nitrilo $\nu(\text{C=N})$ (1610-1680 cm^{-1}) e hidrocarboneto alifático com ligações $\nu(\text{C-S})$ (630-790 cm^{-1}).

No MP PS a maior intensidade do espectro Raman foi observada no MP virgem. Os espectros do MPs PS colhidos nas experiências após envelhecimento apresentaram novas bandas características de compostos alcenos com ligações $\nu(\text{C=C})$ (1500-1900 cm^{-1}), compostos com grupo funcional carbonilo $\nu(\text{C=O})$ (1680-1820 cm^{-1}) e grupos alifáticos com ligações $\nu(\text{N=N})$ (1550-1580 cm^{-1}).

Para o MP EVA verificou-se um aumento da intensidade em determinadas zonas do espectro Raman, ou seja, ocorreu o aparecimento de compostos com fluorescência na superfície dos MPs colhidos após as experiências. Os espetros dos MPs EVA colhidos nas experiências após envelhecimento apresentaram novas bandas características de compostos hidrocarbonetos com ligações $\nu(=\text{C-H})$ (3000-3100 cm^{-1}), $\nu(\text{C-H})$ (2800-3000 cm^{-1}), compostos alcenos com ligações $\nu(\text{C=C})$ (1500-1900 cm^{-1}) e compostos com grupo funcional carbonilo $\nu(\text{C=O})$ (1680-1820 cm^{-1}).

No entanto, em todos os casos, verificou-se que o SISTEMA 3 (Simulação de ambiente aquático numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 5,5)) foi dos dois sistemas o que se observou uma alteração maior no espectro Raman, nomeadamente na alteração da intensidade em determinadas zonas do espectro e aparecimento de novas bandas características de diferentes compostos que se podem ter formado na superfície do MP (Figura 11). Estas alterações comprovam que o envelhecimento provocado pela alteração do pH e utilização de luz UV acelerou a alteração de superfície do MP e consequentemente uma mudança de comportamento na interação entre MP-TPhP.



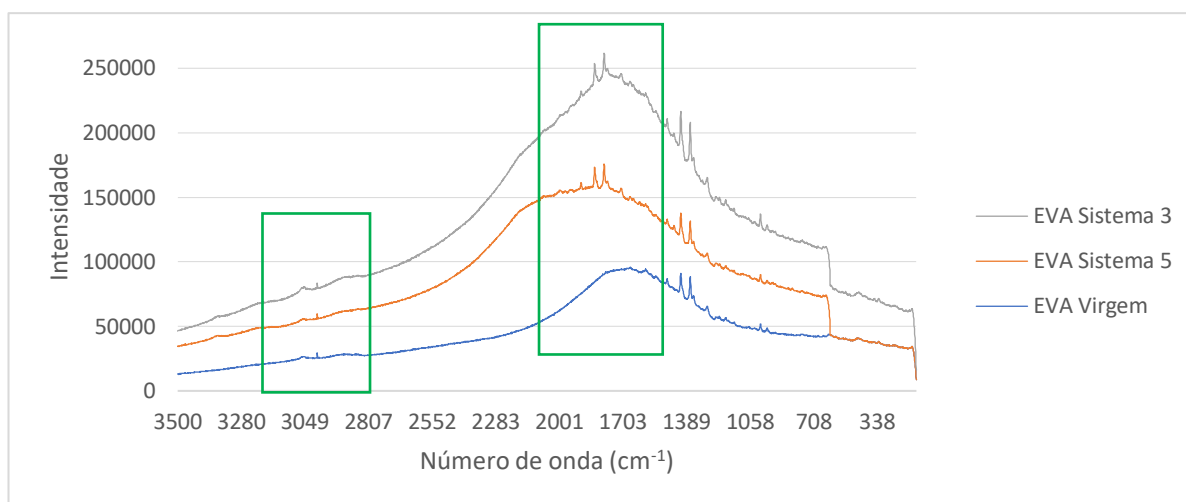


Figura 11 - Espectros de Raman para cada MP

9.3. Simulação de ambiente terrestre – Determinação da concentração de TPhP na solução aquosa, solo e MP

Foram efetuados testes com o objetivo de avaliar a interação do TPhP com o MP na presença de água e solo, simulando ambientes terrestres, estudando e analisando a sua concentração ao longo do tempo na solução aquosa, nos MPs e no solo. Além disso, também se pretendeu avaliar o efeito na interação TPhP-MP em condições de envelhecimento alterando o tipo de luz de exposição e o pH dos ensaios, dando origem aos diferentes sistemas terrestres (2, 4 e 6).

A figura 12 apresenta os gráficos das experiências de CS de cada MP estudado mostrando a diminuição da concentração do TPhP em solução nos sistemas ao longo do tempo. As experiências de

CS efetuadas ao longo do tempo demonstraram que o contaminante TPhP é adsorvido ao solo/MP e que o equilíbrio é atingido ao final de 48 h para todos os MPs em todos os sistemas.

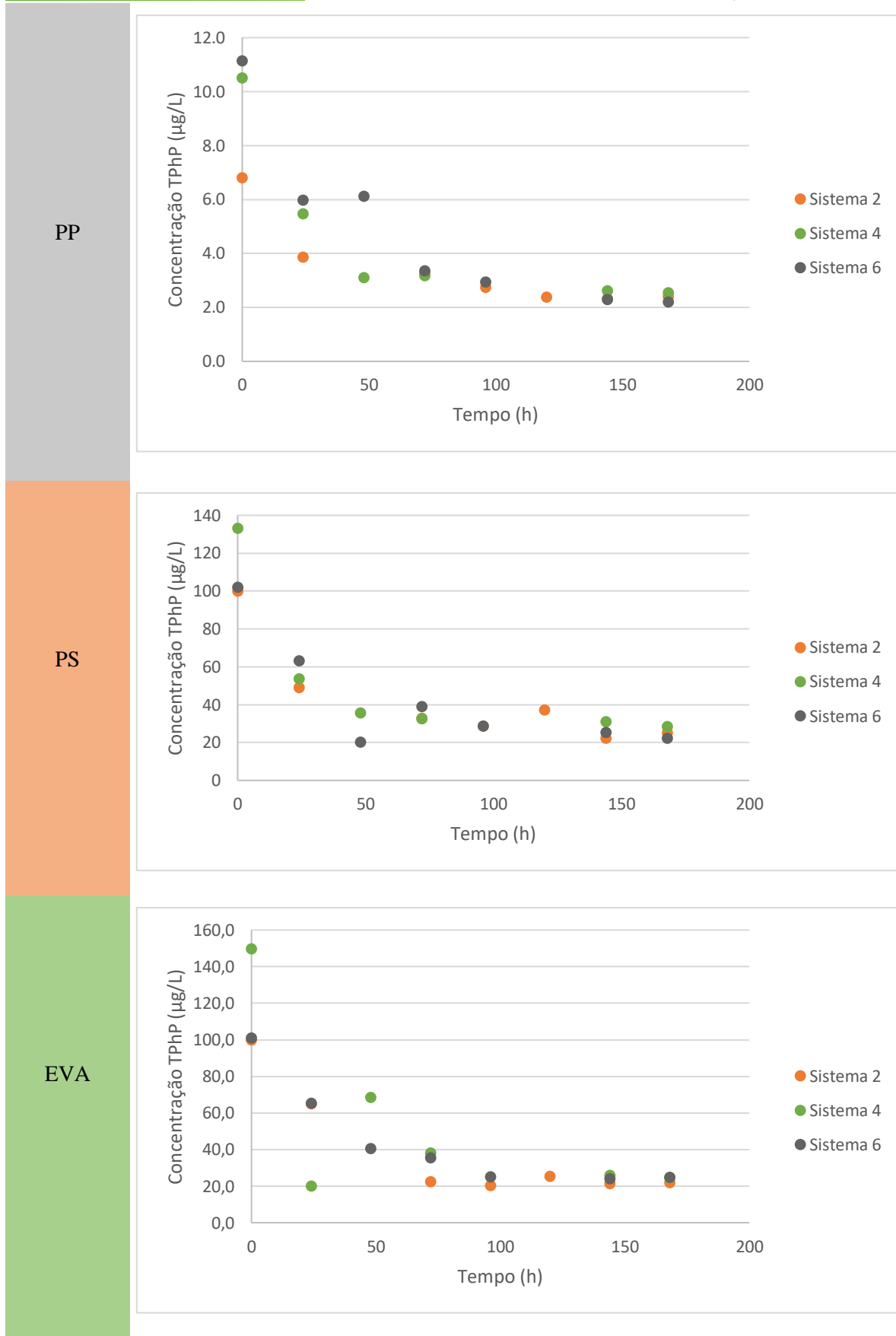
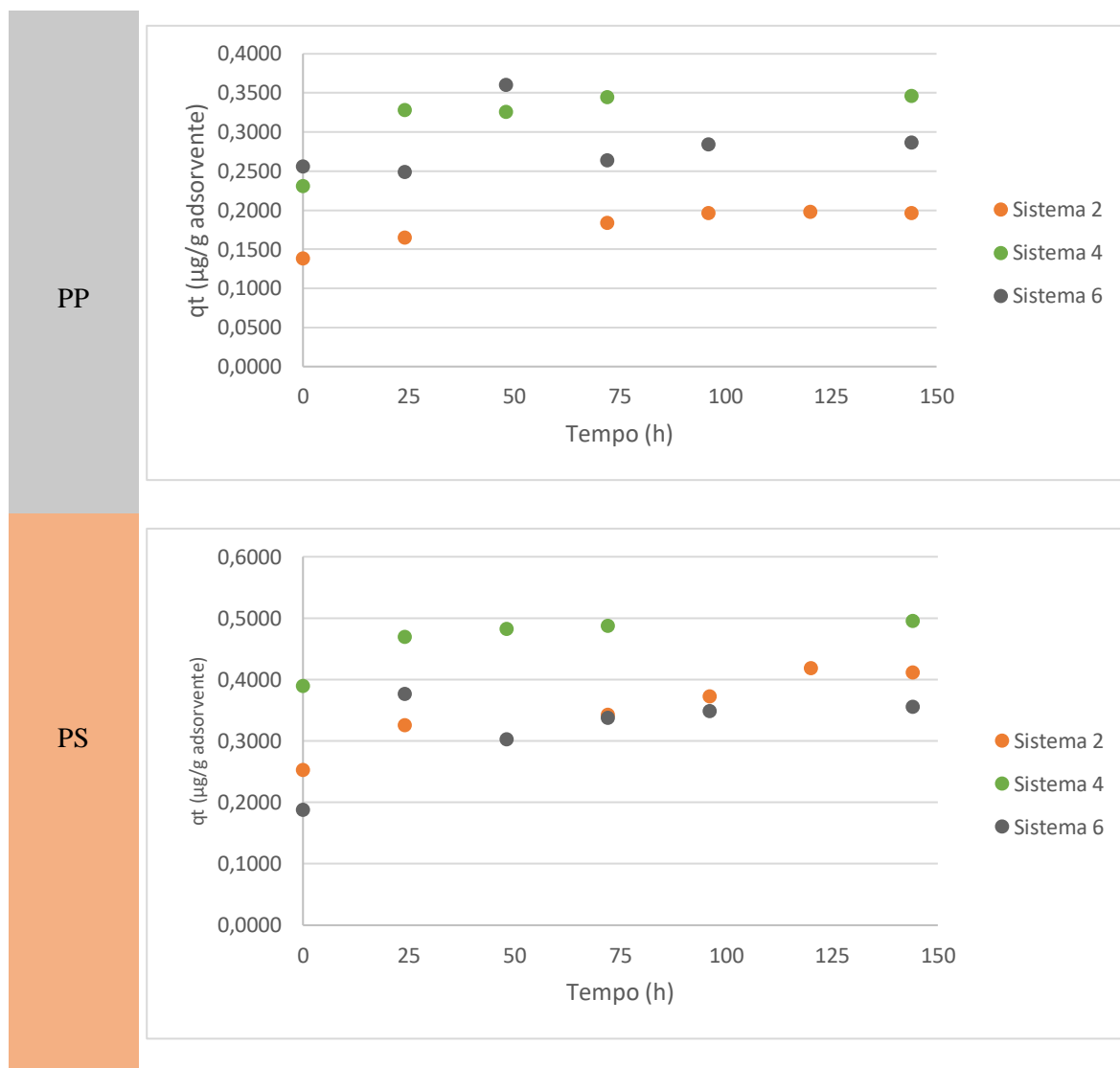


Figura 12 - Evolução ao longo do tempo da concentração de TPhP (em $\mu\text{g/L}$) das experiências de CS

Na figura 13 estão apresentados os gráficos que representam a capacidade de adsorção (q_t) dos adsorventes (MP + solo) nos sistemas terrestres em $\mu\text{g/g}$ adsorvente. Os resultados dos q_t mostram também um comportamento semelhante ao apresentado anteriormente na figura 12. É possível observar um aumento inicial do valor do q_t e ao final de 48 h o sistema encontra o equilíbrio e os valores de q_t mantêm-se constantes. Em todos os MPs, o sistema 4 é o que apresenta q_t maior e para os MPs EVA e PS os sistemas 2 e 6 apresentam valores semelhantes.



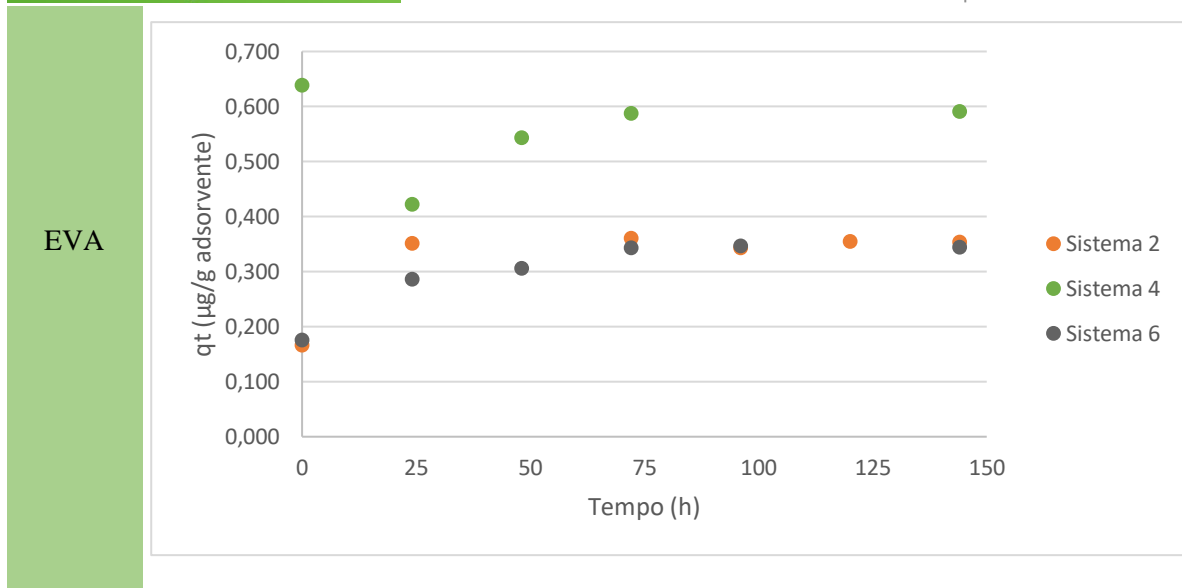


Figura 13 - Gráficos de q_t ($\mu\text{g/g}$ adsorbente) para os MPs

O sistema 4 foi o sistema em que todos os MPs obtiveram o maior valor da capacidade de adsorção de equilíbrio (q_e). O valor de maior q_e foi obtido para o MP EVA, seguido do PS e por fim o PP. Nos MPs EVA e PS, o segundo maior sistema a obter valores mais altos foi o sistema 2. Enquanto no MP PP o sistema 2 foi o que obteve o valor menor (Figura 14).

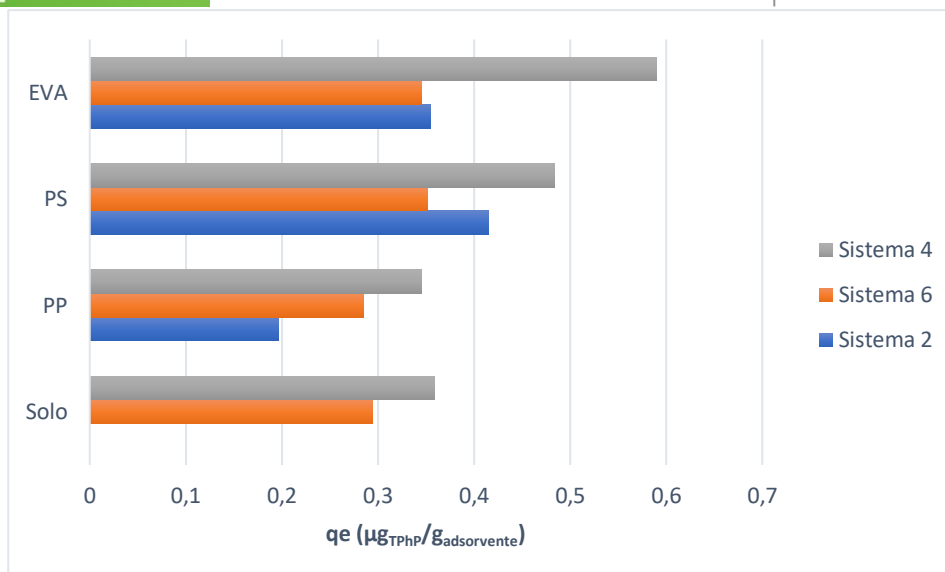


Figura 14 - Gráfico com as capacidades de adsorção de equilíbrio dos sistemas terrestres.

Realizaram-se experiências para avaliar a interação físico-química MP-TPhP através da determinação da concentração TPhP, na solução aquosa, no MP e no solo dos sistemas ambientais terrestres em diferentes tempos de experiência ES (24, 72 e 168 h). Os resultados dos três sistemas terrestres (2, 4 e 6) mostraram que o MP EVA foi o que apresentou maior afinidade com o aditivo de plástico TPhP variando a sua concentração na superfície do EVA entre 21-120 $\mu\text{g}/\text{L}$, o que pode estar relacionado tanto a sua estrutura física como a sua composição química, tamanho da partícula, pH das experiências.

Nos sistemas MPs-PP e MPs-PS as concentrações de TPhP em solução e nos respetivos MP estão apresentadas na figura 14, e verificou-se que os MP adsorveram cerca de 20% de TPhP na sua superfície variando assim a concentração entre 21-26 $\mu\text{g}/\text{L}$.

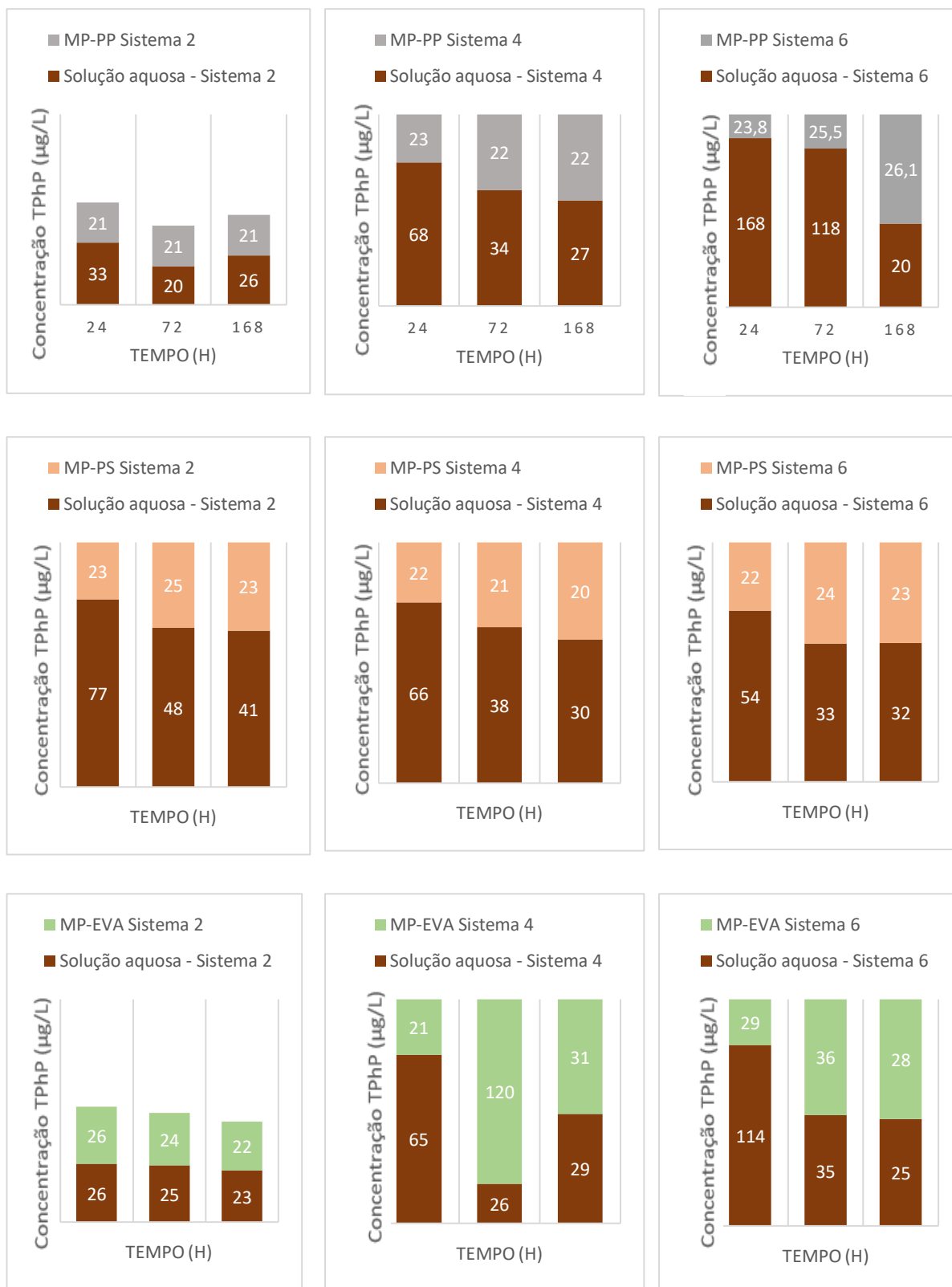


Figura 15- Gráficos das concentrações de TPhP dos MPs para cada sistema aquático em µg/L

Após a análise dos gráficos dos sistemas terrestres em $\mu\text{g/L}$, procedeu-se à conversão dos valores dos MPs para a quantidade de TPhP por massa de adsorvente ($\mu\text{g/g}$). Nesse contexto, nos sistemas terrestres, o adsorvente deixou de ser exclusivamente o MP, passando a incluir também o solo.

Segundo a tabela 21 o MP com maior adsorção por grama de adsorvente foi o MP EVA, seguido do MP PS e por fim o PP. A cristalinidade afeta o comportamento de sorção de MPs. O grau de cristalinidade relaciona-se ao arranjo da cadeia carbónica principal. Se a cadeia polimérica for mais ordenada e fixa, a cristalinidade é maior. Porém, quanto mais desordenada a cadeia polimérica, maior a proporção de áreas amorfas. Na região cristalina, é necessária alta energia para a adsorção de produtos químicos, enquanto nas regiões amorfas os átomos movem-se mais livremente, favorecendo a adsorção de contaminantes. Com o aumento da cristalinidade, a capacidade e taxa de adsorção de contaminantes pelos polímeros diminuem (Wang et al., 2020). Belé, T. (2020) estudou a cristalinidade de três MPs (PE, PP e PS) e conclui que a cristalinidade destes MPs seguiu a tendência $\text{PE} > \text{PP} > \text{PS}$, estando em concordância com a literatura. Desta forma, o MP PS apresentou maior concentração de TPhP que o PP, pois este apresenta uma cristalinidade inferior ao PP, contendo desta forma, mais regiões amorfas, que favorecem a adsorção de contaminantes.

Tabela 21 - Concentração de TPhP no MP ($\mu\text{g/g}$ adsorvente)

MP	Tempo (h)	Capacidade de adsorção de TPhP no MP ($\mu\text{g/g}$)		
		Sistema 2	Sistema 4	Sistema 6
PP	24	0,77	0,83	0,92
	72	0,78	0,80	0,96
	168	0,78	0,81	0,84
PS	24	1,28	1,21	1,19
	72	1,39	1,13	1,32
	168	1,27	1,10	1,26
EVA	24	1,46	1,17	1,65
	72	1,35	6,55	2,06
	168	1,25	1,69	1,58

Os MPs virgens e envelhecidos foram observados usando um microscópio ótico (Figura 16). Neste estudo, as imagens capturadas foram utilizadas para avaliar as mudanças físicas ocorridas, comparando o MP virgem (lado esquerdo) com o envelhecido do sistema 4 (meio) e o envelhecido do sistema 6 (lado direito). As alterações do envelhecimento foram mais evidentes nas imagens de superfície PS e PP, onde é possível observar uma alteração significativa na porosidade do material e um aumento na rugosidade. Nas imagens EVA, apesar de ser possível observar algumas alterações na porosidade do MP, foi difícil capturá-las devido à cor amarela do MP.

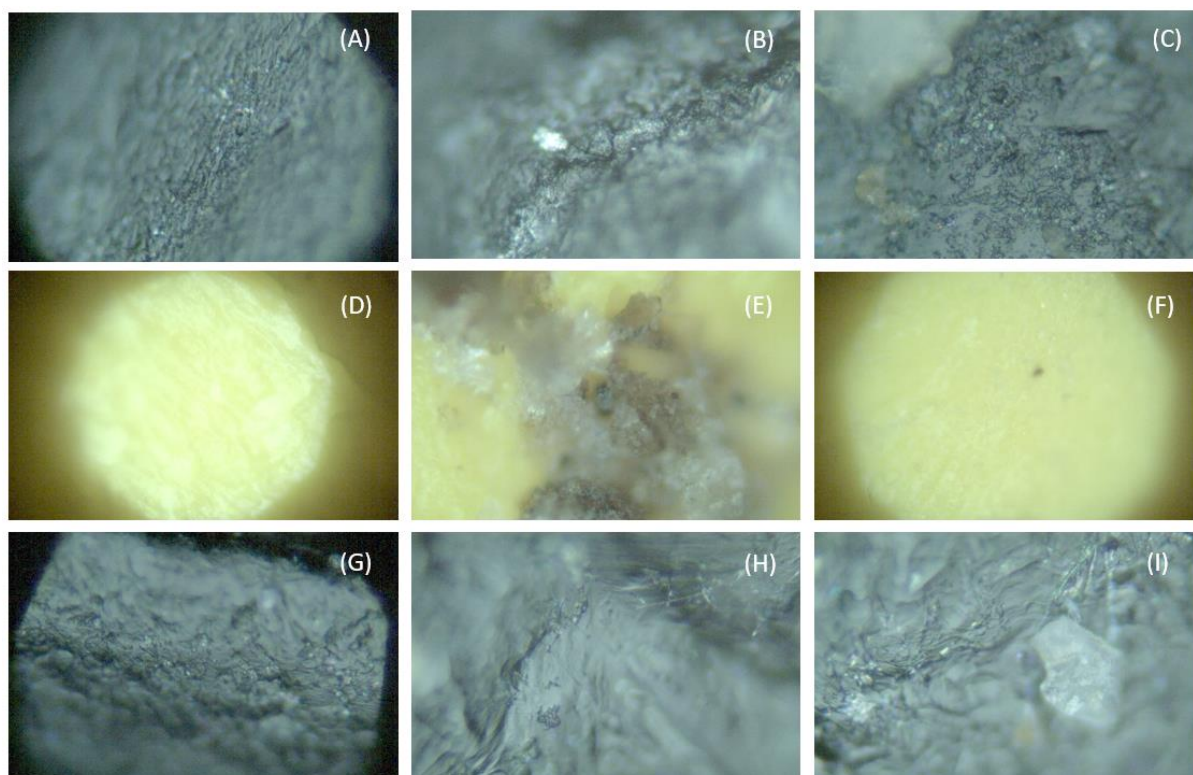


Figura 16 – (A) PS virgem; (B) PS – sistema 4; (C) PS – sistema 6; (D) EVA virgem; (E) EVA – sistema 4; (F) EVA – sistema 6; (G) PP virgem; (H) PP – sistema 4; (I) PP – sistema 6.

A partir dos espectros do Raman foi possível perceber que o envelhecimento através da alteração do tipo de luz e do tipo de pH provocou mudanças na composição química. Nos MPs PS e EVA ocorreu um aumento da intensidade do espectro Raman, ou seja, ocorreu o aparecimento de compostos com fluorescência nos MPs colhidos após as experiências. No entanto, O MP PP foi o único MP onde não ocorreu um aumento da intensidade no espectro Raman, indicando a ausência de formação de compostos com fluorescência.

No presente estudo, o espectro Raman dos MPs PP dos sistemas 4 e 6 após envelhecimento com lâmpada UV e pH 4 e pH 5,5, apresentou novas bandas que são características de compostos como

alcenos com ligações $\nu(\text{C}=\text{C})$ ($1500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$) e composto com grupo funcional carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($1680\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$).

No MP PS a maior intensidade do espectro Raman foi observada no MP virgem. O espectro dos MPs PS colhidos nas experiências após envelhecimento apresentaram novas bandas características de compostos com um grupo funcional tiol $\nu(\text{-S-H})$ ($2550\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$).

No presente estudo o espectro Raman dos MPs EVA colhidos após envelhecimento apresentou novas bandas características de compostos hidrocarbonetos com ligações $\nu(\text{C-H})$ ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), $\nu(=\text{C-H})$ ($3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), compostos como alcenos com ligações $\nu(\text{C}=\text{C})$ ($1500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$) e compostos com grupo funcional carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($1680\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$).

No entanto, para os MPS PP e EVA, verificou-se que o SISTEMA 4 (Simulação de ambiente terrestre numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 5,5)) foi o que se observou uma maior intensidade entre 250 e 3500 cm^{-1} devido à presença de compostos com fluorescência e novas bandas que correspondem à presença de novos grupos funcionais. Por outro lado, no MP PS, o que se notou maior intensidade foi sistema 6 (Simulação de ambiente terrestre numa incubadora com temperatura controlada em condições de envelhecimento (lâmpada UV e ensaio a pH 4)) (Figura 17).

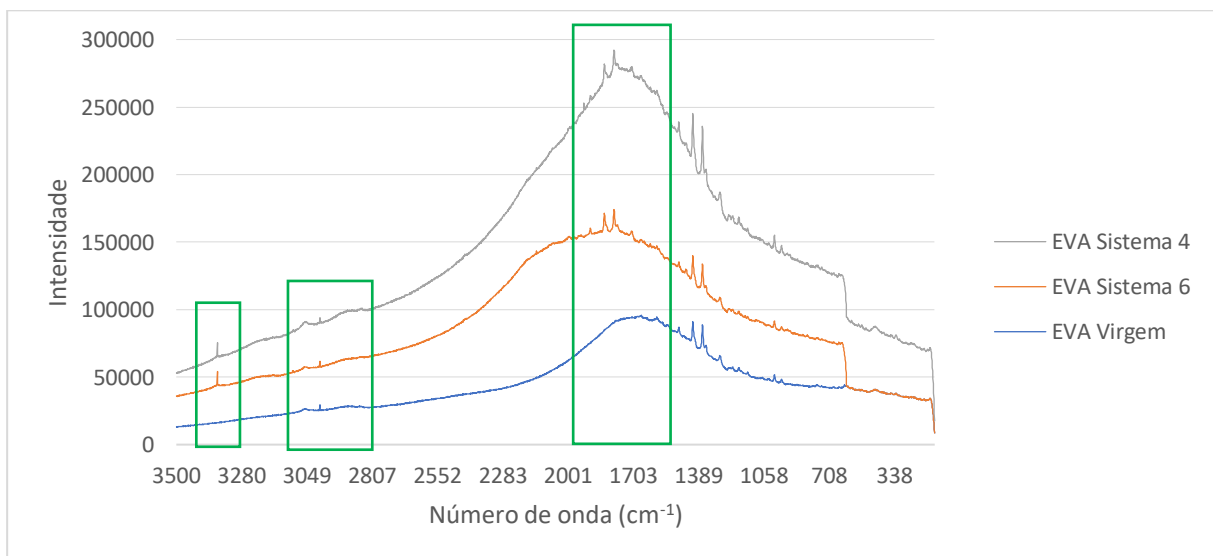
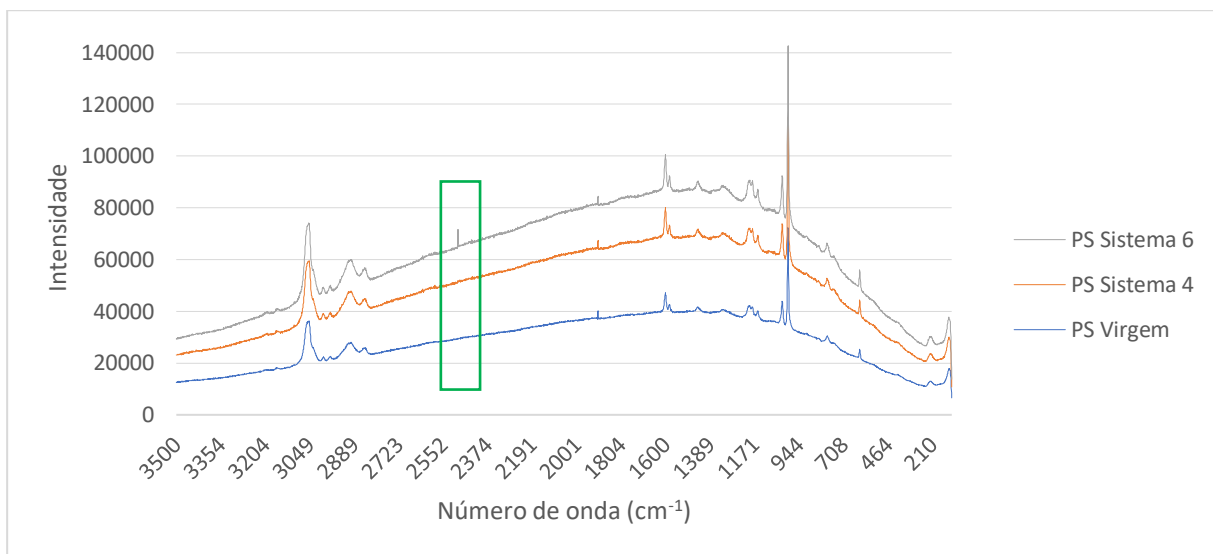
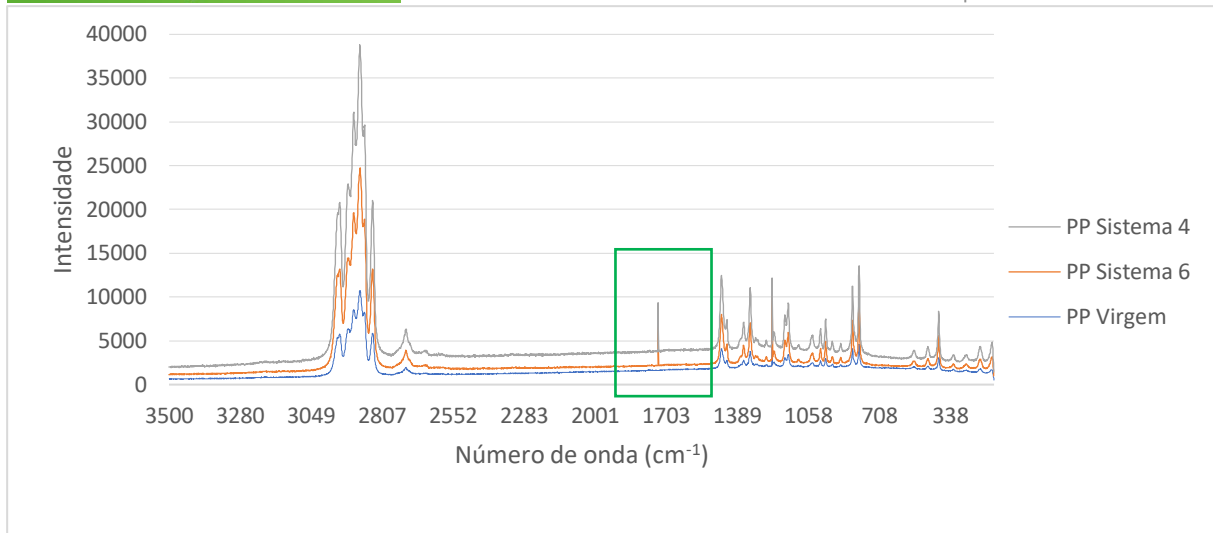


Figura 17 - Espectros de Raman para cada MP

10. Conclusão

A interação entre MPs e o TPhP, simulando ambientes aquáticos e terrestres em escala laboratorial foi estudado. Além disso, avaliou-se o efeito na interação TPhP-MP em condições de envelhecimento alterando o tipo de luz de exposição e o pH dos ensaios. Os resultados obtidos mostraram que o processo de adsorção pode ser influenciado por diferentes fatores, nomeadamente pH, tipo de MP e tipo de ambiente. No ambiente aquático, ao longo das 168 h, o comportamento do TPhP em solução não mostrou uniformidade nos sistemas estudados, não revelando nenhuma tendência clara, o que resultou na não obtenção do equilíbrio entre MP-TPhP. O sistema que obteve melhor adsorção foi o sistema 5 (com a utilização da lâmpada UV e ensaio a pH 4). Realizaram-se experiências para avaliar a interação físico-química MP-TPhP através da determinação da concentração TPhP, na solução aquosa e no MP dos sistemas ambientais aquáticos em diferentes tempos de experiência EA (24, 72 e 168 h). Os resultados dos três sistemas aquáticos (1, 3 e 5) mostraram que o MP EVA foi o que apresentou maior afinidade com o aditivo de plástico TPhP variando a sua concentração na superfície do EVA entre 20-109 µg/L, o que pode estar relacionado com a sua estrutura mais irregular. A lâmpada de UV e o pH 4 foram as condições que favoreceram mais a adsorção do TPhP ao adsorvente.

Com o recurso à espectroscopia de Raman foi possível caracterizar os MPs virgens e os MPs envelhecidos. Os espectros de Raman mostraram que houve um aumento de fluorescência para os MPs envelhecidos de PP e EVA e que em todos os MPs estudados houve a formação de novas bandas características de novos compostos, provando assim, a alteração da composição química dos MPs depois de envelhecidos.

No ambiente terrestre, os resultados das experiências realizadas ao longo do tempo demonstraram que o contaminante TPhP é adsorvido ao solo/MP e que o equilíbrio é atingido ao final de 48h para todos os MPs em todos os sistemas. Nos gráficos da capacidade de adsorção (qt) é possível observar um comportamento semelhante, ou seja, um aumento inicial do valor do qt e ao final de 48h o sistema encontra o equilíbrio. O sistema 4 foi o sistema em que todos os MPs obtiveram o maior valor de constante de equilíbrio de adsorção. O-MP EVA/solo destacou-se como os adsorventes com a maior capacidade de adsorção por grama de adsorvente, devido à sua forma irregular do EVA que favoreceu ainda mais o processo de adsorção. O segundo MP com maior adsorção de TPhP foi o PS, seguido do PP, pois este apresenta uma cristalinidade inferior ao PP, contendo desta forma, mais regiões amorfas, que favorecem a adsorção de contaminantes. A lâmpada de UV e o pH 4 foram as condições que favoreceram mais a adsorção do TPhP ao adsorvente.

Os espectros de Raman mostraram que houve um aumento de fluorescência para os MPs envelhecidos (PS, EVA) e formação de novas bandas características de novos compostos, provando assim, a alteração da composição química dos MPs depois de envelhecidos. Além disso, também se

conclui que os espectros Raman dos MPs PP envelhecimentos em sistemas aquáticos apresentam mais alterações (mais bandas) que em sistemas terrestres.

Os MPs virgens e envelhecidos foram observados usando um microscópio ótico. As imagens capturadas foram utilizadas para avaliar as mudanças físicas ocorridas, comparando o MP virgem com o envelhecido do sistema 4 e o envelhecido do sistema 6. As alterações do envelhecimento foram mais evidentes nas imagens de superfície PS e PP, onde é possível observar uma alteração significativa na porosidade do material e um aumento na rugosidade. Nas imagens EVA, apesar de ser possível observar algumas alterações na porosidade do MP, foi difícil capturá-las devido à cor amarela do MP. Além disso, também se verifica que o espectro Raman do MP PP

Em suma, os resultados desta pesquisa revelam a complexidade da interação entre MPs e o aditivo de plástico TPhP em ambientes aquáticos e terrestres, destacando a influência de vários fatores, como pH, tipo de MP e tipo de ambiente. Diante dos resultados obtidos neste trabalho, fica claro que a questão dos MPs é extremamente complexa e multifacetada, ressaltando a necessidade de intensificar e aprofundar a pesquisa nessa área para uma compreensão mais completa e precisa de seus impactos nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Além disso, enfatiza a importância de implementar medidas preventivas e regulamentações mais rigorosas para reduzir a produção e o uso de plástico, a fim de minimizar os efeitos negativos desses poluentes emergentes no nosso meio ambiente. A pesquisa apresentada neste trabalho serve como um lembrete vívido da complexidade das questões relacionadas aos MPs e da urgência em abordá-las de maneira mais séria.

11. Perspetivas futuras

Para completar este trabalho, é importante destacar que não foi possível realizar o estudo da interação entre o TPhP e os diferentes MPs (EVA, PP e PS) sem luz UV, no ensaio a pH 4 em ambientes terrestres e aquáticos, devido a limitações de tempo.

Nos estudos de adsorção de TPhP, seria vantajoso prolongar a análise nos sistemas aquáticos e incluir uma investigação mais detalhada das primeiras 24 horas em ambos os ambientes aquáticos e terrestres.

Por exemplo, os estudos atuais são realizados principalmente em ambientes fechados, nos quais os fatores que influenciam são relativamente simples em comparação com os ambientes reais. As complicadas condições aquáticas e terrestres em ambientes reais podem ter efeitos combinados que podem diferir de fatores de influência individuais, e ainda faltam estudos que abordem esta questão. Além disso, as propriedades dos MPs envelhecidos no ambiente real também poderiam ser diferentes daquelas envelhecidas em condições simuladas, desta forma, seria interessante selecionar MPs de ambientes reais para comparação.

Como última proposta, seria relevante realizar uma investigação dos efeitos ecotoxicológicos em organismos aquáticos e terrestres causados pelos MPs envelhecidos.

Bibliografia

- Barboza, L. G. A.; Dick Vethaak, A.; Lavorante, B. R. B. O.; Lundebye, A.- K. Guilhermino, L. (2018). *Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health*. *Marine Pollution Bulletin*, 133(), 336–348. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.047
- Belé, T. (2020). Avaliação do potencial de adsorção de microplásticos após tratamentos oxidativos com O₃ e O₃/H₂O₂ [Dissertação de Mestrado]. file:///C:/Users/rppt8/Downloads/Bele_TiagoGomesDeAragao_M.pdf
- Bhagat, K., Barrios, A. C., Rajwade, K., Kumar, A., Oswald, J., Apul, O., & Perreault, F. (2022). *Aging of microplastics increases their adsorption affinity towards organic contaminants*. *Chemosphere*, 298, 134238. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134238
- Castro-Castellon, A. T., Horton, A. A., MR Hughes, J., Rampley, C., Jeffers, E. S., Bussi, G. & Whitehead, P. (2022). *Ecotoxicity of microplastics to freshwater biota: Considering exposure and hazard across trophic levels*. *Science of the Total Environment*, 816(). doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151638
- Dissanayake, P., D., Kim, S., Sarkar, B., Oleszczuk, Sang, M., K., Haque, M., N., Ahn, J., H., Bank, M., S., Ok, Y., S. (2022). *Effects of microplastics on the terrestrial environment: A critical review*, 209(), 112734-. doi: 10.1016/j.envres.2022.112734
- ECHA, (2019). Compreender os POPs. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/understanding-pops> acessado a 1 junho de 2023.
- FAO., (2016). The State of World Fisheries and Aquaculture 2016. <http://www.fao.org/3/a-i5555e.pdf>
- Fred-Ahmadu, O. H., Bhagwat, G., Oluyoye, I., Benson, N. U., Ayejuyo, O. O., & Palanisami, T. (2019). *Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives*. *Science of The Total Environment*, 135978. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135978
- GRAQ, (2023). HOME. Disponível em: <https://www.graq.isep.ipp.pt/> acessado a 15 de junho de 2023.
- Hayes, A., Kirkbride, K. P., & Leterme, S. C. (2021). *Variation in polymer types and abundance of microplastics from two rivers and beaches in Adelaide, South Australia*. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112842. doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112842
- Hurley, R. & Nizzetto, L. (2018). *Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks*. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 1(), 6–11. doi:10.1016/j.coesh.2017.10.006
- Kinigopoulou, V., Pashalidis, I., Kalderis, D., & Anastopoulos, I. (2022). *Microplastics as carriers of inorganic and organic contaminants in the environment: A review of recent progress*. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118580. doi:10.1016/j.molliq.2022.118580
- Klun, B., Rozman, U., Ogrizek, M. & Kalčíková, G., (2022). *The first plastic produced, but the latest studied in microplastics research: The assessment of leaching, ecotoxicity and bioadhesion of Bakelite microplastics*. *Environmental pollution*, 337(). doi:10.1016/j.envpol.2022.119454

- Kumar, M., Xiong, X., He, M., Tsang, D. C.W., Gupta, J., Khan, E., Harrad, S., Hou, Deyi; Ok, Yong Sik; Bolan, Nanthi S. (2020). *Microplastics as pollutants in agricultural soils*. *Environmental Pollution*, 265(), 114980–. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114980
- Kye, H., Kim, J., Ju, S., Lee, J., Lim, C., & Yoon, Y. (2023). *Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards*. *Heliyon*, 9(3), e14359–e14359. doi:10.1016/j.heliyon.2023.e14359
- Martinho, S. D., Fernandes, V. C., Figueiredo, S. A., & Delerue-Matos, C. (2022). Study of the Potential Accumulation of the Pesticide Alpha-Endosulfan by Microplastics in Water Systems. *Polymers* (20734360), 14(17), 3645. doi:10.3390/polym14173645
- Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S. L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Werorilangi, S. (2015). *Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption*. *Scientific Reports*, 5, 1-10. doi:10.1038/srep14340
- Rodrigues, J. P., Duarte, A. C., Santos-Echeandía, J., & Rocha-Santos, T. (2018). *Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: a critical overview*. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*. doi: 10.1016/j.trac.2018.11.038
- Selonen, S., Dolar, A., Jemec Kokalj, A., Sackey, L. N. A., Skalar, T., Cruz Fernandes, V., Rede, D., Delerue-Matos, C., Hurley, R., Nizzetto, L., Van Gestel, C. A. M. (2021). *Exploring the impacts of microplastics and associated chemicals in the terrestrial environment – Exposure of soil invertebrates to tire particles*. *Environmental Research*, 201, 111495. doi:10.1016/j.envres.2021.111495
- Torres, F. G., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., & De-la -Torre, G. E. (2020). *Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends*. *Science of The Total Environment*, 143875. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.1438
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. M. (2019). *Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation*. *Environmental Pollution*. doi:10.1016/j.envpol.2019.06.030
- Tumwesigye, E., Nnadozie, C. F., Akamagwuna, F. C., Noundou, X. S., Nyakairu, G. W. & Odume, O. N. (2023). *Microplastics as vectors of chemical contaminants and biological agents in freshwater ecosystems: Current knowledge status and future perspectives*. *Environmental Pollution*, 330, 121829–121829. doi:10.1016/j.envpol.2023.121829
- Wang, B., Chen, X., Xiong, X., Wu, W., He, Q., Hu, H., & Wu, C. (2023). *Spatial analysis of the influence on “microplastic communities” in the water at a medium scale*. 885, 163788–163788. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.163788
- Wang, F., Zhang, M., Sha, W., Wang, Y., Hao, H., Dou, Y., & Li, Y. (2020). *Sorption Behavior and Mechanisms of Organic Contaminants to Nano and Microplastics*. *Molecules*, 25(8), 1827. doi:10.3390/molecules25081827
- Zha, F., Shang, M., Ouyang, Z., & Guo, X. (2021). *The aging behaviors and release of microplastics: A review*. 108, 60–71. doi:10.1016/j.gr.2021.10.025