



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO**

**LARISSA FERREIRA DE SOUSA**

**Utilização da extração sortiva em disco rotatório para avaliação de  
interações entre HPAs e microplásticos em areia**

João Pessoa

2023

LARISSA FERREIRA DE SOUSA

Utilização da extração sortiva em disco rotatório para avaliação de interações  
entre HPAs e microplásticos em areia

Trabalho de conclusão de curso, requisito  
parcial para obtenção do grau de Bacharel  
em Química, submetido ao Curso de  
Graduação em Química – Bacharelado, da  
Universidade Federal da Paraíba.

**Orientador:** Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso

João Pessoa

2023

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

S725u Sousa, Larissa Ferreira de.

Utilização da extração sortiva em disco rotatório para avaliação de interações entre HPAs e microplásticos em areia / Larissa Ferreira de Sousa. - João Pessoa, 2023.

62 P. : il.

Orientação: Wallace Duarte Fragoso.

TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Microplásticos. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 3. Poluentes orgânicos persistentes. 4. Espectroscopia de fluorescência. 5. Disco rotatório. I. Fragoso, Wallace Duarte. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 54(043.2)

**Utilização da extração sortiva em disco rotatório para avaliação de interações entre HPAs e microplásticos em areia**

Trabalho de conclusão de curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Aprovado em: 03/02/2023.



---

Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso  
(Orientador/UFPB)



---

Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho  
Membro Interno  
(UFPB/CCEN/Departamento de Química)



---

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano  
Membro Interno  
(Universidade/ Centro/Departamento de Química)

*Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram em toda e qualquer decisão da minha vida, obrigada por tudo!*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter sempre me acompanhado nessa jornada!

Aos meus pais Jucileide e Lindoberto, especialmente, à minha mãe por ter sempre me motivado a seguir os meus sonhos. Os meus pais sempre fizeram de tudo para que eu pudesse estar onde estou agora, então sem eles eu não seria nada!

A todas as pessoas que eu conheci em João Pessoa, em especial Gessika, Vitória, Alice, Tássio, Kali, Eraldo, Ana e Karen. Vocês me deram forças em dias sombrios e tristes, amor quando eu já não acreditava nele e principalmente companheirismo e amizade.

Ao meu orientador, Prof. Wallace Fragoso, pela paciência e por ter topado seguir essa jornada arriscada comigo. Sou extremamente grata pela ajuda e pelas palavras de conforto quando eu estava prestes a surtar com meus resultados.

A minha equipe genial de trabalho: Kelvin, Alcides e Jessica. Não poderia deixar passar o tamanho aprendizado que tive com vocês. Vocês fizeram todos os meus horários de almoço serem os melhores.

A todos os professores que tive o prazer de conhecer e adquirir aprendizado durante a graduação, em especial Kátia Bichinho. Obrigada por me ajudar com os primeiros passos na pesquisa e por todo o carinho.

Ao Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica – GEAQA por todo o acolhimento e conhecimento adquirido.

A Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP pelos recursos concedidos.

Àqueles que contribuíram de alguma forma para o meu desenvolvimento e crescimento pessoal durante todo esse tempo.

Obrigada!

*"I've been told I'm too much, too proud, too cruel, too wild and difficult to be  
around with. Too much to say, never in the right way.  
So, what's the right way?"*

*Lauren Jauregui, While I'm Alive, 2021.*

## RESUMO

A grande produção de plástico atrelada ao seu descarte incorreto e a má gestão de resíduos sólidos têm se tornado um problema a nível mundial pois a maioria desses resíduos concentram-se na natureza, principalmente em ambientes marinhos. Os plásticos se degradam em partículas menores em ambientes aquáticos, os microplásticos, que começaram a receber atenção recentemente pela comunidade científica. Os microplásticos são partículas que apresentam tamanho entre 5mm e 1µm e que podem ser tanto de origem primária (fabricados intencionalmente pela indústria como matéria-prima) ou secundária (gerados a partir da degradação e da quebra de materiais plásticos maiores). A superfície dos microplásticos possibilita a acumulação dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) presentes muitas vezes em ambientes aquáticos. Dentre os POPs, está a classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que são compostos formados de átomos de carbono e hidrogênio em forma de dois ou mais anéis aromáticos de cinco ou seis átomos de carbono condensado e tem alta capacidade mutagênica e carcinogênica. Assim, o intuito do presente trabalho é utilizar a extração sortiva em disco rotatório para avaliar as interações entre HPAs e microplásticos em areia, examinando se este último contribui na persistência de HPAs no meio ambiente. Para isso foi empregado pré-concentração em membrana de náilon por disco rotatório em amostras de solo contaminadas em laboratório com microplásticos e quatro HPAs: antraceno, fenantreno, benzo[a]pireno e criseno a partir de extração com acetonitrila/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v), seguido de análise por espectroscopia de fluorescência e calibração de 2ª ordem com uso do algoritmo PARAFAC para a deconvolução dos perfis e previsão dos HPAs nas amostras. Após as amostras passarem por situações experimentais variando luz, temperatura e contato com o ar, os resultados evidenciam que os HPAs estudados adsorvem na superfície microplástica. Isso leva a concluir que os HPAs podem se bioacumular em ambientes poluídos por microplásticos e conseqüentemente na biota aquática podendo até chegar aos seres humanos, fazendo-se necessária a ampliação do estudo para amostras ambientais.

**Palavras-chave:** Microplásticos; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; Espectroscopia de Fluorescência; Disco Rotatório; Poluentes Orgânicos Persistentes.

## ABSTRACT

The large production of plastics coupled with their incorrect disposal and the poor management of solid waste has become a problem worldwide because most of this waste is concentrated in nature, especially in marine environments. Plastics degrade into smaller particles in aquatic environments, the microplastics, which have recently begun to receive attention from the scientific community. Microplastics are particles between 5mm and 1µm in size that can be either primary (intentionally manufactured by industry as raw material) or secondary (generated from the degradation and breakdown of larger plastic materials). The surface of microplastics enables the accumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs) often present in aquatic environments. Among the POPs is the class of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are compounds formed of carbon and hydrogen atoms in the form of two or more aromatic rings of five or six condensed carbon atoms and have a high mutagenic and carcinogenic capacity. Therefore, the purpose of this work is to use the rotating disk sorptive extraction to evaluate the interactions between PAHs and microplastics in sand, assessing whether the latter contributes to the persistence of PAHs in the environment. For this purpose, we employed pre-concentration on nylon membrane by rotating disk in soil samples contaminated in the laboratory with microplastics and four PAHs: anthracene, phenanthrene, benzo[a]pyrene and chrysene from extraction with acetonitrile/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v), followed by fluorescence spectroscopy analysis and 2nd order calibration using the PARAFAC algorithm for decomposition of the profiles and prediction of the PAHs in the samples. After the samples went through experimental situations varying light, temperature and contact with air, the results show that the studied PAHs adsorb on the microplastic surface. This leads to the conclusion that PAHs can bioaccumulate in environments polluted by microplastics and consequently in aquatic biota, and can even reach humans, making it necessary to extend the study to environmental samples.

**Keywords:** Microplastics; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Fluorescence Spectroscopy; Rotating-Disk; Persistent Organic Pollutants.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Categorias padronizadas de acordo com o tamanho de pedaços de plástico.....	20
Figura 2 – Fontes de microplásticos marinhos e os vários processos físicos, químicos e biológicos que afetam microplásticos no ambiente marinho. ....	23
Figura 3 – Esquema dos componentes de um espectrofluorímetro .....	29
Figura 4 – Cadeias de diferentes tipos de náilon. ....	30
Figura 5 – Esquema de um dispositivo para Extração Sorptiva de Disco Rotativo....	31
Figura 6 – Esquema representativo da decomposição no modelo PARAFAC.....	36
Figura 7 – Preparação da mistura de microplásticos .....	37
Figura 8 – Esquema do sistema montado em laboratório para homogeneização da areia com microplásticos. ....	38
Figura 9 – Coluna de vidro para extração de solos utilizando lã de vidro. ....	41
Figura 10 – (a) Partes do disco rotatório que condiciona a membrana de nylon; (b) Montagem do disco rotatório; (c) Extração por sorção em disco rotatório em copo trapezoidal sob agitação. ....	42
Figura 11 – Suporte para sólidos do espectrofluorímetro com a membrana de náilon. ....	43
Figura 12 – Interface MVC2 utilizada neste modelo.....	44
Figura 13 – Espectro de fluorescência 3D da membrana exposta por RDSE por 30 minutos à solução do extrato da amostra de referência da mistura M1 com microplásticos.....	46
Figura 14 – Decomposição dos componentes realizada pelo PARAFAC para os HPAs em mistura.....	47
Figura 15 – Gráfico do sfit versus o número de componentes para amostras. ....	48
Figura 16 – Espectro de fluorescência 3D medido diretamente no papel utilizado nas secagens dos discos. ....	49
Figura 17 – Gráfico de escores A em amostras contendo fenantreno. ....	50
Figura 18 – Gráfico de escores A em amostras contendo antraceno.....	51
Figura 19 – Gráfico de escores A em amostras contendo criseno. ....	52
Figura 20 – Gráfico de escores A em amostras contendo benzo[a]pireno.....	53
Figura 21 – Projeto em desenho do disco rotatório impresso em impressora 3D usado nas extrações por RDSE.....	54

Figura 22 – Gráfico de superfície 3D dos sinais espectrais das três amostras de uma solução de criseno a 5 PPB submetidas a testes de reprodutibilidade. ....55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Categorias padronizadas de acordo com o tamanho de pedaços de plástico. Fonte: adaptado de Crawford and Quinn. 2017. ....	18
Tabela 2 – Os 16 HPAs prioritários e sua classificação quanto à carcinogenicidade. Fonte: Adaptado de Freitas. 2021. ....	24
Tabela 3 – Massa Molar e Propriedades Físico-Químicas dos 16 HPAs .....	27
Tabela 4 – Representação esquemática dos tipos de dados, e ordem da calibração. Fonte: adaptado de Freitas, 2021. ....	34
Tabela 5 – Composição das misturas de HPAs nos solos ( $\mu\text{g}$ de HPA/kg de solo). .	39
Tabela 6 – Parâmetros variados em amostras de solo contaminadas com HPAs e microplásticos.....	39
Tabela 7 – Concentração de HPAs isolados nas amostras de solo ( $\mu\text{g}$ de HPA/kg de solo). ....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>B[a]P</b>	Benzo[a]pireno
<b>BaA</b>	Benzo[a]antraceno
<b>BbF</b>	Benzo[b]fluoranteno
<b>BghiP</b>	Benzo[g,h,i]perileno
<b>DBA</b>	Dibenz[a,h]antraceno
<b>EFS</b>	Extração em fase sólida
<b>HPA</b>	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
<b>IARC</b>	Agência Internacional de Investigação em Câncer
<b>IcdP</b>	Indeno[1,2,3-d]pireno
<b>INCA</b>	Instituto Nacional de Câncer
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>MAP</b>	Macroplástico
<b>MEP</b>	Mesoplástico
<b>MLR</b>	<i>Multiple linear regression</i> (Regressão Linear Múltipla)
<b>MMP</b>	Mini-microplástico
<b>MP</b>	Microplástico
<b>MVC2</b>	<i>Multivariate Calibration 2</i>
<b>NP</b>	Nanoplástico
<b>OECD</b>	<i>Organization for Economic Co-operation and Development</i> (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico)

<b>PA</b>	Poliamida
<b>PAH</b>	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>
<b>PARAFAC</b>	<i>Parallel Factor analysis</i> (Análise de Fatores Paralelos)
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PCP</b>	Produto de cuidado pessoal
<b>PCR</b>	<i>Principal Component Regression</i> (Regressão de componente Principal)
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade
<b>PET</b>	Polietileno tereftalato
<b>PIR</b>	Pireno
<b>PLA</b>	Ácido poliláctico
<b>PLS</b>	<i>Partial Least Squares</i> (Mínimos Quadrados Parciais)
<b>PLT</b>	<i>"Plastículas"</i>
<b>POP</b>	Poluente orgânico persistente
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PSE</b>	Poliestireno expandido
<b>PUR</b>	Poliuretano
<b>PVC</b>	Policloreto de vinila

<b>RDSE</b>	<i>Rotating-disk Sorptive Extraction</i>
<b>SCS</b>	<i>Standardised size and colour sorting</i>
<b>TFM</b>	Tubo fotomultiplicador
<b>US EPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>UV</b>	Ultravioleta
$\lambda_{em}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	18
2.1. Os plásticos	18
2.2. Microplásticos	21
2.2.1. <i>Microplásticos primários</i>	21
2.2.2. <i>Microplásticos secundários</i>	22
2.3. Contaminação dos ambientes aquáticos por MPs	22
2.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	24
2.5. Contaminação de ambientes aquáticos por HPAs	27
2.6. Espectroscopia de Fluorescência	28
2.7. Membranas de náilon e extração por sorção em disco rotativo (RDSE)	29
2.7.1. <i>Membranas filtrantes de náilon e suas interações com os analitos</i>	29
2.7.2. <i>Extração Sortiva em Disco Rotativo</i>	31
2.8. Calibração de Segunda ordem	33
2.9. Análise de Fatores Paralelos - PARAFAC	35
<b>3. METODOLOGIA</b>	36
3.1. Preparação dos microplásticos	36
3.2. Preparação da mistura de microplásticos	36
3.3. Preparação de estoques padrões de HPAs	37
3.4. Contaminação do solo com Microplásticos e HPAs para geração de amostras	38
3.5. Extração e preparo das amostras analíticas	40
3.6. Extração por sorção em disco rotatório (RDSE)	41
3.7. Medidas espectrofluorimétricas e tratamento de dados	42
<b>4. RESULTADOS</b>	45
4.1. Pré-concentração em membrana de náilon com uso da RDSE e separação dos componentes pelo método PARAFAC	45
4.2. Efeito do microplástico	49
4.3. Reprodutibilidade do experimento	53
<b>5. CONCLUSÃO</b>	56
<b>REFERÊNCIAS</b>	57

## 1. INTRODUÇÃO

O plástico é um polímero sintético fabricado em sua maior parte a partir de derivados de petróleo, gás natural e carvão que são matérias-primas não renováveis. Não há dúvidas de que os materiais plásticos se tornaram um dos nossos maiores aliados devido à sua praticidade, duração, resistência, versatilidade e baixo custo. Isso tornou sua produção muito mais intensa durante os últimos anos (GESAMP, 2010; FISNER, 2012). Em 2019, a produção global de plásticos chegou a quase 370 milhões de toneladas (EUROPE, 2020). No entanto, essa grande produção converteu-se rapidamente em um problema: o descarte inadequado dos resíduos plásticos. Assim, a maioria deles vêm se concentrando em ambientes marinhos, consequência principalmente da má gestão de resíduos sólidos. Estima-se que cerca de 4,8 a 12,7 milhões de toneladas métricas de resíduos plásticos chegaram aos oceanos em 2010 por diferentes formas e atividades (JAMBECK et al., 2015; GARCÉS-ORDÓÑEZ et al., 2020).

Devido aos efeitos negativos que os materiais plásticos geram em ecossistemas costeiros e marinhos e aos riscos que constituem para a subsistência humana (ANTÃO-BARBOZA et al., 2018; GARCÉS-ORDÓÑEZ et al., 2020), a poluição plástica marinha trouxe à tona uma preocupação global que precisa ser abordada sob diferentes perspectivas: científica, tecnológica e socioeconômica. As taxas de degradação desses compostos sintéticos polímeros são extremamente baixos – espera-se que o material persista por centenas a milhares de anos, ainda mais em águas profundas e ambientes polares. Nos últimos anos, a existência de microplásticos e seu potencial impacto começou a receber atenção de pesquisadores e da sociedade (LESLIE et al., 2011).

Os microplásticos (MPs) são partículas que apresentam tamanho entre 5 mm e 1 µm. Eles podem ser tanto de origem primária – fabricados intencionalmente em forma de péletes, pequenos grânulos, para serem utilizados como matéria-prima na indústria dos plásticos e em muitos produtos – como de origem secundária – fragmentos de diversos tipos de plásticos que resultam da degradação e da quebra de materiais plásticos maiores (GESAMP, 2010). Essas micropartículas plásticas conseguem chegar nos ambientes marinhos sendo transportadas principalmente por águas residuais (COLE et al., 2011; PHILIP et al., 2018; GARCÉS-ORDÓÑEZ et al.,

2020). Dentre as diversas formas de MPs, os mais encontrados são os em formato de fibras. Em um estudo feito por Browne e colaboradores, estimou-se que durante a lavagem, uma camisa de poliéster libera aproximadamente 1900 fibras (BROWNE et al., 2011; CRAWFORD & QUINN, 2017). Além disso, os microplásticos em forma de grânulos (primários) estão comumente presentes em todos os oceanos sendo suas principais entradas através dos oceanos, do escoamento de águas pluviais dos rios e córregos ou pela ação dos ventos e correntes superficiais (US EPA, 1992; IVAR DO SUL et al., 2009; REDFORD et al., 1997; FISNER, 2012).

A superfície dos microplásticos tem um alto potencial para adsorver quantidades grandes de poluentes orgânicos hidrofóbicos que acumulam nas águas marinhas. (WAGNER, et al., 2014; ROCHMAN, 2015; SOUZA & CHOUERI, 2020). Dentre esses contaminantes, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) compostos químicos formados de átomos de carbono e hidrogênio em forma de dois ou mais anéis aromáticos de cinco ou seis átomos de carbono condensado (LIMA, 2008).

Os HPAs podem ser produzidos de forma natural, em erupções vulcânicas ou na queima da biomassa, ou antrópica, com a queima incompleta de carvão, petróleo, gás ou lixo. Eles são encontrados em alguns medicamentos, em alimentos processados como biscoitos e até na fumaça do cigarro. Esses compostos são preocupantes por serem poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou seja, de difícil degradação e queima. Isso faz com que eles permaneçam na natureza por longos períodos. (US EPA, 2008; ROCHMAN, 2015).

O aparecimento de HPAs na água traz à tona um risco imediato ao meio ambiente e à saúde humana. Mesmo que sejam pouco solúveis em água, diversas pesquisas demonstram que há poluentes como antraceno, fluoreno, pireno e naftaleno na água. As principais procedências, em águas superficiais, são os despejos industriais e domésticos não tratados que são transportados para o mar e depósito da carga de HPAs presentes na atmosfera, que é ainda maior em localidades industrializadas e que apresentam alto níveis de poluição (ANDELMAN et al., 1970; WU et al., 2010; NISHIO & ROCHA, 2016).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar possíveis interações entre HPAs e microplásticos em areia utilizando a extração sortiva em disco rotatório e calibração de segunda ordem a fim de examinar se MPs contribuem na persistência

de HPAs no meio ambiente. Para alcançar esse objetivo geral pretende-se cumprir com os seguintes objetivos específicos:

- Triturar distintos tipos de plásticos até que fiquem em escala micrométrica;
- Preparar e reservar os estoques dos HPAs escolhidos, em metanol;
- Preparar amostras fazendo uso de areia de aquário contaminada com MPs e HPAs;
- Submeter as amostras a diversas condições de degradação;
- Extrair os HPAs das amostras utilizando pré-concentração em membrana de náilon;
- Obter espectros utilizando a espectroscopia de fluorescência total;
- Tratar e estudar os dados obtidos através de Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Os plásticos

Os plásticos são uma imensa família de materiais únicos e versáteis que viraram uma ótima opção para solucionar problemas do dia a dia. O primeiro material plástico foi inventado em meados do século 19 e desde então, baseado no seu potencial ilimitado, os plásticos têm moldado o mundo. De acordo com a sua composição, os plásticos podem ser agrupados em duas categorias: *termoplásticos* e *termofixos*. Os termoplásticos são aqueles que podem ser derretidos, remodelados e congelados repetidas vezes. Os plásticos que fazem parte desse grupo são os mais conhecidos e utilizados no dia a dia: polietileno (PE) polipropileno (PP) policloreto de vinila (PVC) polietileno tereftalato (PET) poliestireno (PS) poliestireno expandido (PSE), poliamida (PA), policarbonato (PC), etc. Os termofixos, ao contrário dos termoplásticos, são plásticos que quando são aquecidos, sofrem uma alteração química e criam uma rede tridimensional, assim não podem ser derretidos e moldados novamente. Fazem parte desse grupo o poliuretano (PU), poliésteres insaturados, resinas epóxi, resinas de melamina, ésteres de vinil, silicone, fenol e ureia (resinas de formaldeído), resinas fenólicas, resinas acrílicas, etc (EUROPE, 2020).

Levando em consideração o tamanho e a aparência, os plásticos podem ainda ser divididos em seis categorias, são elas macroplásticos, mesoplásticos, microplásticos, mini-microplásticos e nanoplásticos. Os microplásticos e mini-microplásticos tem de 5 mm a 1  $\mu$  m ao longo de sua dimensão (CRAWFORD AND QUINN, 2017). A Tabela 1 e Figura 1 descreve e ilustra cada categoria.

Tabela 1 – Categorias padronizadas de acordo com o tamanho de pedaços de plástico.

Fonte: adaptado de Crawford and Quinn. 2017.

<b>Categoria</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Tamanho</b>	<b>Definição do tamanho</b>
Macroplásticos	MAP	$\geq 25$ mm	Qualquer pedaço de plástico de tamanho igual ou maior que 25 mm ao longo de sua dimensão mais longa.

Mesoplásticos	MEP	<25 mm–5 mm	Qualquer pedaço de plástico de tamanho menor que 25 mm a 5 mm ao longo de sua dimensão mais longa.
Microplásticos	MP	<5 mm–1 mm	Qualquer pedaço de plástico de tamanho menor que 5 mm a 1 mm ao longo de sua dimensão mais longa.
Mini- -microplásticos	MMP	<1 mm–1 $\mu$ m	Qualquer pedaço de plástico de tamanho menor que 1 mm a 1 $\mu$ m ao longo de sua dimensão mais longa.
Nanoplásticos	NP	<1 $\mu$ m	Qualquer pedaço de plástico de tamanho menor que 1 mm ao longo de sua dimensão mais longa.

---

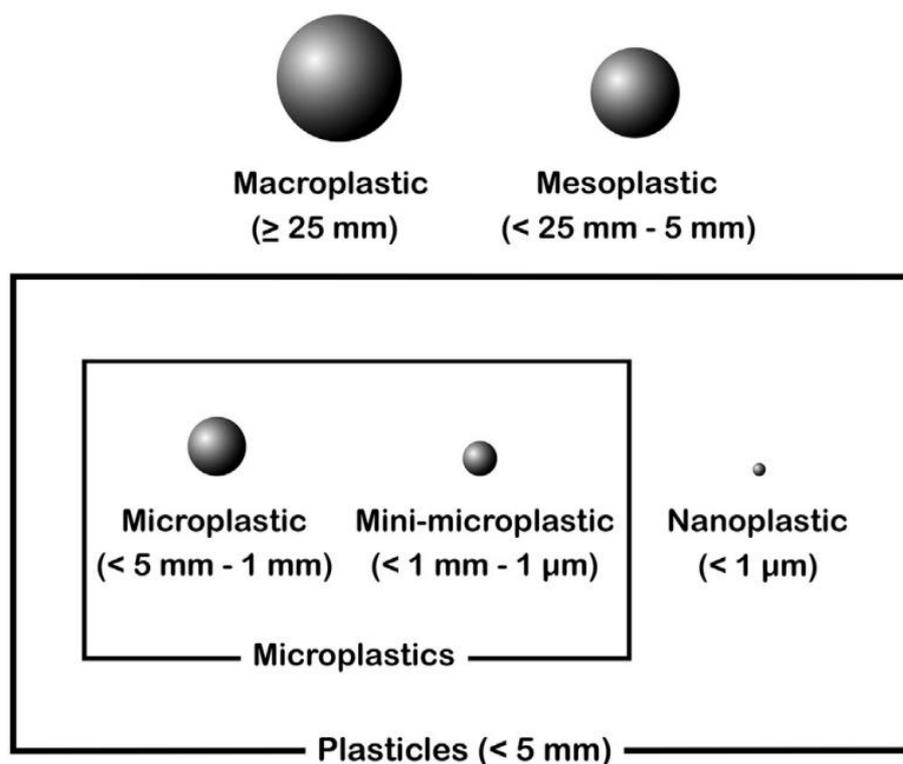


Figura 1 – Categorias padronizadas de acordo com o tamanho de pedaços de plástico. Fonte: Crawford and Quinn. 2017.

Apesar de apresentar benefícios para a economia, o plástico se tornou um problema para a saúde humana e o meio ambiente. De 2018 para 2019 a produção de plástico cresceu de 359 para 368 milhões de toneladas, mas apenas 9% dos resíduos plásticos foram reciclados. Apenas em 2019, 22 milhões toneladas de materiais plásticos tiveram o meio ambiente como destino, sendo 88% macroplásticos e os 12% restante microplásticos. Quantidades significativas de plástico estão bioacumulando em ambientes aquáticos, sendo 109 milhões de toneladas de plásticos em rios e 30 milhões de toneladas no oceano (EUROPE, 2020; OECD, 2022).

A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, *do inglês Organization for Economic Cooperation and Development*) afirma que a poluição plástica nos ambientes aquáticos está alterando fundamentalmente os ecossistemas marinhos e terrestres, ao mesmo tempo em que apresenta riscos substanciais para os meios de subsistência humanos que dependem da integridade desses ambientes, como turismo e pesca. Em ambientes aquáticos, não está totalmente determinado pela comunidade científica como esses materiais plásticos se degradam, mas o certo é que a degradação dos materiais plásticos resulta na quebra

de macroplásticos e mesoplásticos em fragmentos de plástico cada vez menores, denominados microplásticos (CRAWFORD AND QUINN, 2017).

## 2.2. Microplásticos

Para Crawford & Quinn, o termo microplástico (MP) é normalmente usado para denominar qualquer pedaço de plástico menor que 5 mm a 1 µm de tamanho ao longo de sua dimensão mais longa. Todavia, o termo minimicroplástico (MMP) pode ser usado para se referir a partículas plásticas menores que 1 mm de tamanho ao longo de sua dimensão mais longa. Qualquer pedaço de plástico menor que 1 µm de tamanho é considerado um nanoplástico (NP). Contudo, os nanoplásticos ainda são difíceis de detectar e recuperar e a maioria dos estudos em ambientes aquáticos focam-se em MPs e MMPs (CRAWFORD & QUINN, 2017).

As principais características de microplásticos coletados em ambientes aquáticos são suas diversas formas e tamanhos, uns exibindo uma aparência esférica e outros parecidos mais com fibras ou formas aleatórias. Existem dois tipos principais de fontes de microplásticos: as fontes primárias e as secundárias. Microplásticos primários têm uma aparência mais manufaturada com formas esféricas ou fibrosas com uma superfície uniforme bem consistente. Já os secundários são bem difíceis de ser categorizados, tendo tamanho e forma aleatória (BROWNE et al., 2010; COLE et al., 2011).

### 2.2.1. *Microplásticos primários*

Os microplásticos primários são fabricados intencionalmente para uso direto, principalmente em produtos de cuidados pessoais (PCPs) ou como precursores de outros produtos. Os exemplos incluem péletes de plástico de pré-produção, abrasivos industriais, esfoliantes, creme dental, gel de banho entre outros usos de produtos de consumo. A perda acidental dessas matérias-primas plásticas durante o transporte marítimo é um dos principais responsáveis pela contaminação dos mares além de todos os PCPs escoarem pelo ralo, sendo levados para os rios e conseqüentemente para os mares (LESLIE et al., 2011).

Os glitters também são considerados microplásticos primários e aparecem em vários produtos de consumo diferentes, desde tintas corporais a esmaltes e cosméticos. Durante o carnaval, por exemplo, são usados no corpo e posteriormente lavados, podendo chegar a ambientes aquáticos naturais (TAGG & IVAR DO SUL, 2019).

Outro exemplo de microplásticos primários são as fibras sintéticas. As fibras são uma das categorias mais abundantes de plásticos encontrada no meio ambiente e vêm principalmente da lavagem de tecidos, tanto em escala industrial quanto doméstica. Estima-se que uma única peça de roupa sintética pode liberar mais de 1900 fibras plásticas em apenas uma lavagem (BROWNE et al., 2011; CRAWFORD & QUINN, 2017).

### *2.2.2. Microplásticos secundários*

Microplásticos secundários são pedaços irregulares de plástico formados no ambiente a partir da degradação de macropelásticos, como sacolas e embalagens plásticas, engradados, garrafas e principalmente cordas e redes (REISSER et al., 2013). Os grandes pedaços de plásticos vão se degradando em pedaços menores ao longo do tempo, principalmente pela exposição à luz UV do sol ou por processos mecânicos, como ondas de maré (CLAESSENS et al., 2013; COOPER & CORCORAN, 2010; CRAWFORD & QUINN, 2017).

As principais fontes de microplásticos secundários que chegam ao mar incluem resíduos urbanos, aterros sanitários descobertos, lixões ou recipientes de lixo abertos, plásticos agrícolas, entre outros. Muitos desses microplásticos são transportados aos ambientes marinhos carregados pelas vias pluviais ou águas residuais industriais e domésticas. (ARTHUR et al., 20019; GESAMP, 2010; RYAN et al., 2009; LESLIE et al., 2011).

## **2.3. Contaminação dos ambientes aquáticos por MPs**

A primeira aparição de microplásticos foi há 50 anos atrás no qual Carpenter et al. (1972) identificaram em redes de arrasto normalmente usadas para coletar plânctons, na água do mar de Sargasso (LESLIE et al., 2011). A presença e o acúmulo

de microplásticos no oceano são considerados um problema por diversas razões, principalmente por serem ingeridos pela biota marinha (COLE et al., 2011; LAIST, 1997; HIDALGO-RUZ et al., 2012). Um estudo coletou dados entre 2007 e 2013 de 1.571 locais ao redor do mundo (ERIKSEN et al., 2014), concluindo que existem mais de 5,25 trilhões de peças de plásticos presentes na superfície dos oceanos com uma massa de aproximadamente 268.940 toneladas, das quais 35.450 toneladas estão na forma de microplásticos (CRAWFORD & QUINN, 2017).

Em 2019, cerca de 22 milhões de toneladas de plásticos alcançaram o meio ambiente e 12% desses resíduos eram microplásticos (OECD, 2022). Como a degradação do plástico é muito lenta, os microplásticos tendem a permanecer no ambiente durante longos períodos e participam de vários tipos de processos físicos, químicos e biológicos que envolvem o seu transporte e destino no ambiente marinho, na lixiviação e adsorção de contaminantes químicos e interações com a biota. Um esquema de como esse processo acontece pode ser observado na Figura 2. (LESLIE et al., 2011).

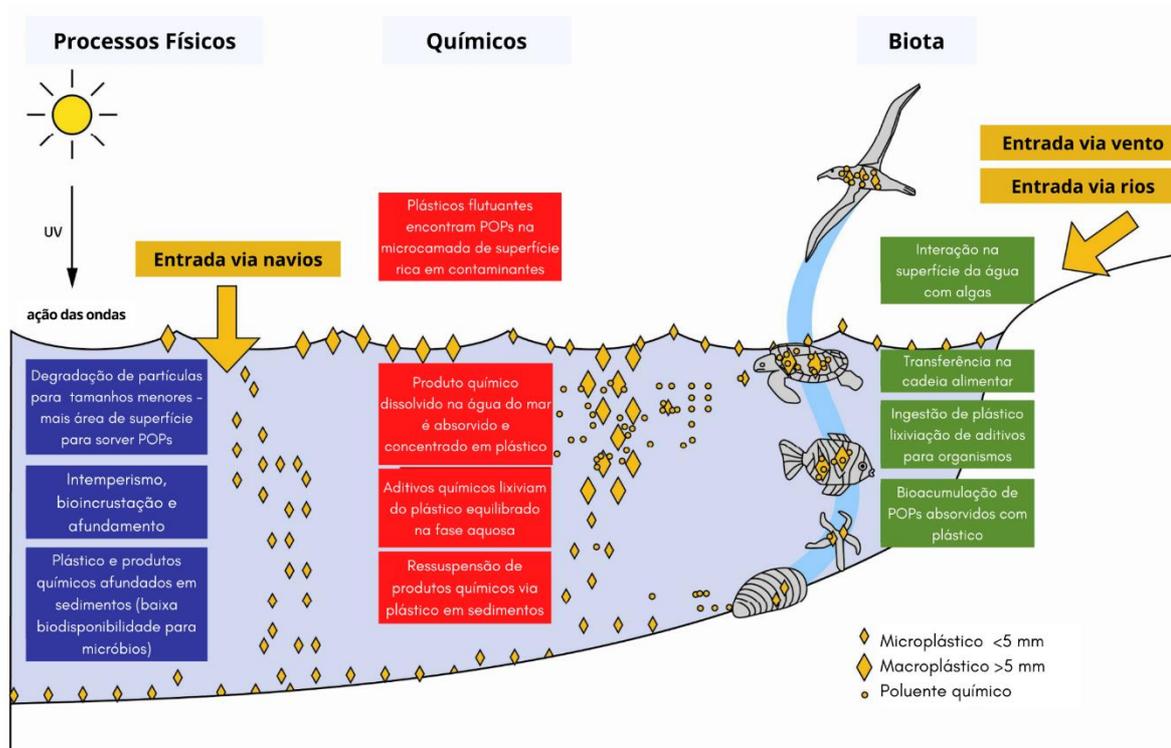


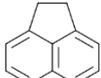
Figura 2 – Fontes de microplásticos marinhos e os vários processos físicos, químicos e biológicos que afetam microplásticos no ambiente marinho. Fonte: adaptado de Leslie et al. 2011.

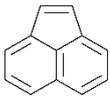
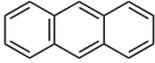
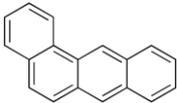
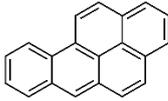
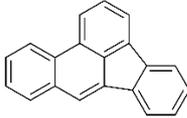
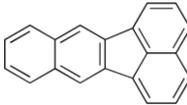
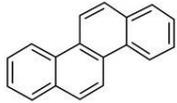
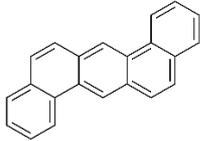
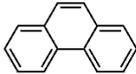
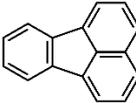
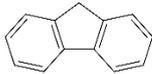
A superfície plástica propicia a bioacumulação de substâncias orgânicas, incluindo os poluentes orgânicos persistentes (POPs). POPs são compostos que não são facilmente degradados por processos físicos, químicos e biológicos no meio ambiente. Eles são hidrofóbicos e podem ser adsorvidos pelas partículas plásticas presentes em ambientes poluídos (ALHARBI et al., 2018; TANG, 2021). Uma vez ingeridos, esses poluentes adsorvidos pelos microplásticos podem ser transferidos para os organismos em questão (TEUTEN et al., 2009). Entre os POPs, está a classe dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), compostos potencialmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (LIMA, 2008).

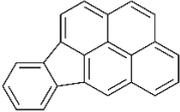
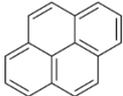
#### 2.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma grande classe de compostos orgânicos que contêm apenas carbono e hidrogênio formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos (IARC, 2010). O grupo dos HPAs é bem extenso, podendo existir diversas configurações diferentes, gerando mais de 100 substâncias orgânicas, entretanto, a United States Environmental Protection Agency (US EPA) define 16 HPAs prioritários, expostos na Tabela 2. Quanto a carcinogenicidade, a Agência Internacional de Investigação em Câncer (IARC) definiu grupos, no qual o Grupo 1 se trata dos carcinogênicos para humanos, o Grupo 2A são prováveis carcinogênicos para humanos, o Grupo 2B são possíveis carcinogênicos e o Grupo 3 caracterizam os que não apresentam carcinogenicidade para humanos (FREITAS, 2021).

Tabela 2 – Os 16 HPAs prioritários e sua classificação quanto à carcinogenicidade. Fonte: Adaptado de Freitas. 2021.

Composto	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Grupo <sup>1</sup>	nº de anéis	Estrutura
Acenafteno	124,1	3	3	

Acenaftileno	152,2	3	3	
Antraceno	178,23	3	3	
Benzo[a]antrace no	228,29	2B	4	
Benzo[a]Pireno	252,32	1	5	
Benzo[b]Fluoran teno	252,32	2B	5	
Benzo[k]Fluoran teno	252,32	2B	5	
Benzo[g,h,i]Peril eno	276,34	3	6	
Criseno	228,29	2B	4	
Dibenzo(a,h)ant raceno	278,35	2A	5	
Fenantreno	178,23	3	3	
Fluoranteno	202,26	3	4	
Fluoreno	166,22	3	3	

Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	276,34	2B	6	
Naftaleno	128,17	3	2	
Pireno	202,26	3	4	

---

<sup>1</sup>IARC, 2010.

Os HPAs podem ter ocorrência natural devido a emissões vulcânicas e na queima de biomassa. Em sua forma mais pura, os HPAs são sólidos e variam de transparente a branco ou amarelo-esverdeado pálido e possuem alto ponto de fusão. Eles também podem ser produzidos através de ações antrópicas como a combustão incompleta de substâncias orgânicas como o carvão, madeira, óleos e petróleo, produção de alumínio e outros processos industriais como a fabricação de corantes, plásticos, pesticidas e até em produtos farmacêuticos. De acordo com o INCA, também é possível encontrar HPAs na fumaça do cigarro, que pode ser transportada por longas distâncias no ar atmosférico. (US EPA, 2008; ROCHA & NISHIO, 2016; INCA, 2021).

Quando liberados no meio ambiente, os HPAs variam em comportamento. Alguns podem se transformar em vapor no ar com muita facilidade (baixa massa molar, contém dois ou três anéis aromáticos fundidos), sendo mais fácil a sua degradação. Entretanto a maioria não se decompõe facilmente (maior massa molar, contém quatro ou mais anéis fundidos) e são encontrados predominantemente ligados a partículas de poeira, solo ou sedimento (LIMA, 2008; CHOI et al., 2010).

Os HPAs possuem baixa solubilidade em água e quanto maior a quantidade de anéis (maior massa molecular), menos solúveis são esses compostos. Isso faz com que HPAs grandes sejam dificilmente degradados biologicamente significando sua maior persistência no meio ambiente (JOHNSEN et al., 2005; HARITASH & KAUSHIK, 2009). Na tabela 3 pode ser observado que o aumento de anéis tem relação com a pressão de vapor e solubilidade.

Tabela 3 – Massa Molar e Propriedades Físico-Químicas dos 16 HPAs.

HPA	Nº de anéis	M. M.	S (mg L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	P (Torr a 20°)
Naftaleno	2	128	30	3,37	4,90E-02
Acenaftileno	3	152	3,93	4,07	2,10E-02
Acenafteno	3	154	3,47	4,33	2,00E-02
Flureno	3	166	1,98	4,18	1,30E-02
Fenantreno	3	178	1,29	4,46	6,80E-04
Antraceno	3	178	7,00E-02	4,45	1,90E-04
Fluoranteno	4	202	2,60E-01	5,33	6,00E-06
Pireno	4	202	1,40E-01	5,32	6,80E-07
Benzo[a]antraceno	4	228	1,40E-02	5,61	5,00E-07
Criseno	4	228	2,00E-03	5,61	6,30E-07
Benzo[b]fluoranteno	5	252	1,20E-03	6,57	5,00E-07
Benzo[k]fluoranteno	5	252	5,50E-04	6,84	5,00E-07
Benzo[a]pireno	5	252	3,80E-03	6,04	5,00E-07
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	276	6,20E-02	7,66	1,00E-10
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278	5,00E-03	5,97	1,00E-10
Benzo[g,h,i]perileno	6	276	2,60E-04	7,23	1,00E-10

M.M: Massa Molar; S: solubilidade; Kow: coeficiente de partição octanol-água; P: pressão de vapor  
 FONTE: Lundstedt (2003, adaptado).

## 2.5. Contaminação de ambientes aquáticos por HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são pouco solúveis em água. Em ambientes aquáticos essas substâncias tendem a concentrar-se em sedimentos ou associar-se à matéria orgânica que fica sobre a água. Pesquisas recentes mostram que os HPAs também podem se associar e bioacumular em microplásticos. Frias et al. mostra em sua pesquisa, feita na costa portuguesa, que todas as amostras de microplásticos coletadas estavam contaminadas com POPs, dentre eles, os HPAs (LIMA, 2008; FRIAS, 2010).

Em ambientes aquáticos, os HPAs podem se acumular em organismos aquáticos, como peixes, moluscos, crustáceos, entre outros, adentrando assim na cadeia alimentar. Esses compostos podem chegar aos seres humanos pela ingestão,

o que torna bastante preocupante devido a sua toxicidade, aumentando a incidência de diversos tipos de cânceres (ROCHA & NISHIO, 2016).

No final de agosto de 2019, ocorreu um grande derramamento de óleo na costa nordeste do Brasil. Esse incidente já é considerado o maior desastre do litoral brasileiro e gerou ampla repercussão na mídia nacional e internacional. De acordo com o *The New York Times*, em um artigo de 8 de outubro de 2019, foram 100 toneladas de óleo que atingiram a 132 praias em 9 estados apenas em setembro. Os impactos causados por esse óleo ainda são incertos, mas compostos derivados do petróleo, principalmente os HPAs, foram identificados nas águas das regiões afetadas (ARAÚJO et al. 2021).

Em áreas afetadas pelo derramamento de óleo, os hidrocarbonetos são de grande preocupação pois, como mencionado, são tóxicos e bioacumulativos na natureza, podendo desencadear efeitos cancerígenos para animais e humanos, além da morte de inúmeros organismos e a contaminação de frutos do mar (MAGALHÃES et al., 2022).

## 2.6. Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência é provocada pela absorção de energia radiante e reemissão de parte desta energia sob a forma de luz. A luz emitida tem comprimento de onda maior que a luz absorvida (Lei de Stokes) (VOGEL, 1988). A espectroscopia de fluorescência, ou espectrofluorimetria, é uma técnica que se refere a obtenção de espectros de emissão a partir da varredura em determinada faixa de comprimento de onda de emissão –  $\lambda_{em}$  (nm), enquanto o comprimento de onda da excitação que a amostra sofre,  $\lambda_{exc}$  (nm) é fixo. Dito isso, o contrário ocorre ao se obter o espectro de excitação, que é obtido pela varredura de diferentes  $\lambda_{exc}$  (nm), enquanto o sinal de emissão é registrado em um único comprimento de onda (ATKINS, 2006). Isso é permitido pela presença de dois monocromadores acoplados em um espectrofluorímetro, no qual um permite a variação do comprimento de onda de excitação e o outro permite produção de um espectro de onda de emissão de fluorescência (SKOOG, 2006).

Geralmente, a emissão fluorescente é medida em ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência desse feixe. A emissão de curta duração que

ocorre é chamada de fluorescência. Os compostos que contêm anéis aromáticos apresentam emissão fluorescente mais intensa e mais útil. Muitos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluorescem em solução com uma eficiência quântica que aumenta com o número de anéis e seu grau de condensação, o que torna a fluorescência uma técnica adequada para analisar HPAs (SKOOG, 2006).

O instrumento usado para medidas de fluorescência é chamado de espectrofluorímetro, ele é composto por uma lâmpada (fonte), monocromadores, área de amostra, filtros e um detector (SKOOG, 2006). Um esquema dos componentes de um espectrofluorímetro pode ser observado na Figura 3.

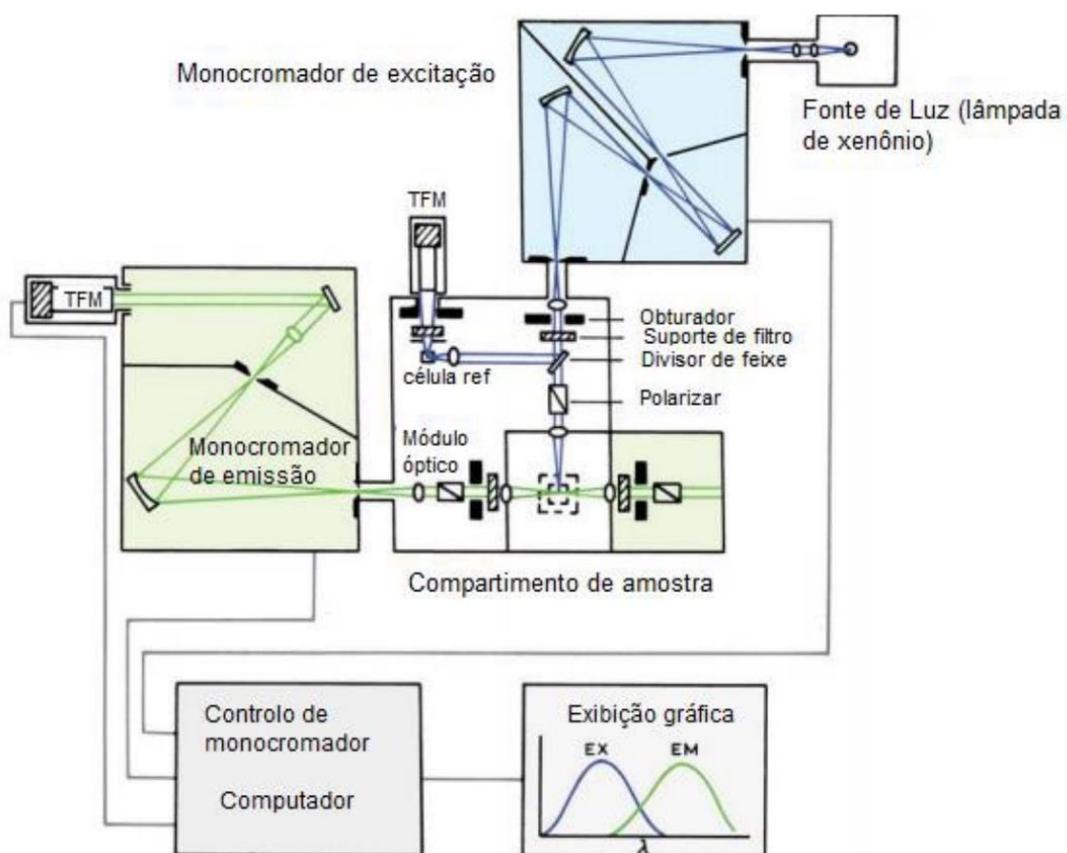


Figura 3 – Esquema dos componentes de um espectrofluorímetro. Fonte: Freitas, 2021 (adaptado de Lakowicz, 2006).

## 2.7. Membranas de náilon e extração por sorção em disco rotativo (RDSE)

### 2.7.1. Membranas filtrantes de náilon e suas interações com os analitos

Náilon são polímeros que contêm em sua estrutura grupos amidas – que são essencialmente planar devido ao caráter parcial de dupla ligação da ligação C–N – e grupos carboxílicos. Também conhecidos como poliamidas, são compostos lineares obtidos por reações de condensação das quais o tamanho dos segmentos mais polares é capaz de ser variado de acordo com o tipo de monômero aplicado na polimerização, como é visto na Figura 4 (BALDI & ATVARS, 2005).

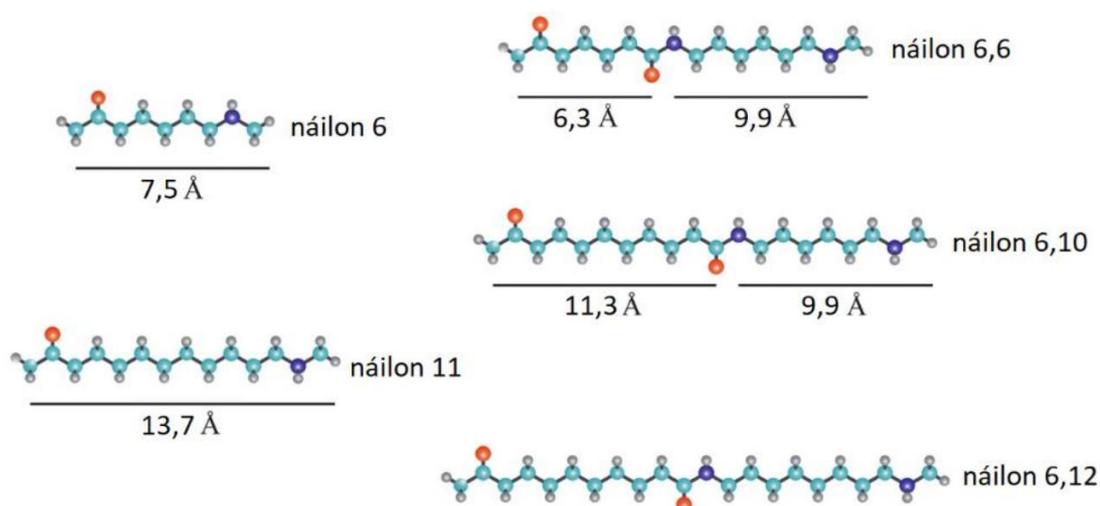


Figura 4 – Cadeias de diferentes tipos de náilon. Fonte: adaptado de Baldi & Atvars, 2005.

As membranas de náilon são naturalmente hidrofílicas, compatíveis com solventes orgânicos. O náilon é mecanicamente durável e também termicamente estável até 50 °C (ESCANDAR et al, 2004). As membranas de náilon são feitas de náilon 6,6 e comercialmente estão disponíveis com diâmetros de poro de 0,22 μm ou 0,45 μm. Por terem propriedades tanto polares quanto apolares, são amplamente utilizadas para filtração de soluções das mais diversas polaridades. Além de filtração as membranas também podem adsorver fortemente substâncias, o que implica no seu uso como suportes para extração em fase sólida (EFS) (BORTOLATO et al., 2008). Escandar et al. relatam em seu trabalho que membranas de náilon têm apontado um desempenho bom como suporte sólido de determinados compostos orgânicos, entre eles os HPAs. Eles declaram que a matriz de náilon adsorve melhor o composto em estudo, a carbamazepina, enquanto outras matrizes como celulose, folhas cromatográficas de alumínio de sílica gel, acetato de sódio, entre outros não

apresentaram sinais fluorescentes como as observadas em membranas de náilon (ESCANDAR et al, 2004).

### 2.7.2. *Extração Sortiva em Disco Rotativo*

A técnica de Extração Sortiva em Disco Rotativo – do inglês Rotating-disk Sorptive Extraction (RDSE) surgiu com a finalidade de extrair compostos com baixa polaridade presentes em uma solução. Ela consiste em um disco giratório feito de Teflon revestido com um filme de polidimetilsiloxano (PDMS). A principal vantagem dessa técnica é a possibilidade de ter uma maior área imobilizada, o que permite a execução em alta velocidade, já que esta não entra em contato com o fundo do frasco da amostra, apenas com a solução; assim a transferência de massa do analito para a superfície do filme é facilitada (RITCHER et al., 2009). Na Figura 5 é possível observar um esquema de como é montado um dispositivo para RDSE.

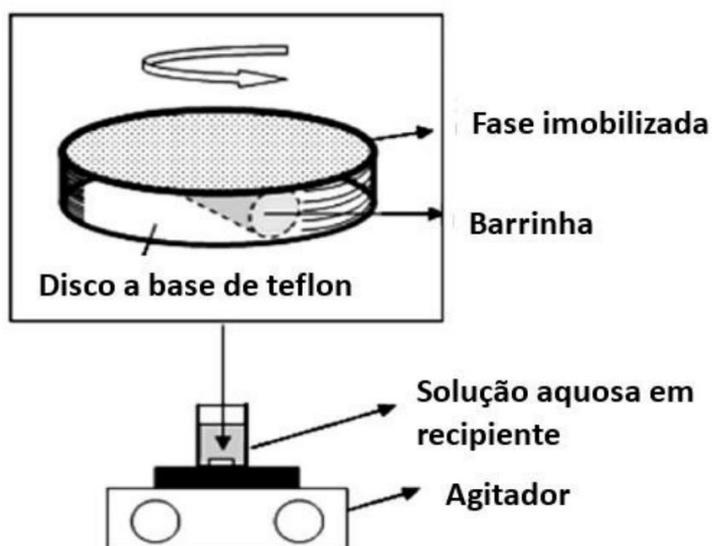


Figura 5 – Esquema de um dispositivo para Extração Sorptiva de Disco Rotativo. Fonte: Freitas, 2021 (adaptado de Richter et al., 2009).

A técnica apresenta baixo custo pois a configuração do disco rotativo é de fácil confecção em laboratório e por ser um tipo de microextração, o volume de solventes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente também pode ser diminuído. Além disso, levando em consideração a velocidade de agitação, o tempo de extração pode ser otimizado. Giordano e colaboradores mostram em seu trabalho que a interação de

analitos apolares com o PDMS (fase apolar) a uma velocidade de disco giratório de 1250 rpm, atingiu o equilíbrio de extração utilizando 2 mL de metanol, agitando por 30 minutos.

Levando em consideração a baixa polaridade dos HPAs, a RDSE se torna uma ótima alternativa para extração destes. Para pré-concentração e determinação de HPAs de alta massa molecular, uma nova estratégia proposta por Cañas e colaboradores foi usar uma membrana de náilon acoplada a um disco rotativo para determinar benzo[a]pireno BaP, dibenz[a,h]antraceno (DBA), benz[a]antraceno (BaA) e criseno (CRI). Além destes HPAs, também foram adicionados no preparo das misturas o benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[g,h,i]perileno (BghiP), indeno[1,2,3-d]pireno (IcdP) e pireno (PIR) que tem sinais que sobrepõem o DBA, BaA, BaP e CRI, sendo eles tratados como agentes interferentes (CAÑAS et al., 2014).

O experimento consistiu em agitar por 20 min a 1250 rpm um dispositivo RDSE com uma membrana de náilon acoplada em 25 mL de solução aquosa com a mistura de HPAs. Após isso, a membrana é seca e introduzida em um espectrofluorímetro para geração de espectros e analisada com calibração multivariada, utilizando-se ainda do algoritmo PARAFAC para quantificação. O trabalho reporta que a extração é eficiente, sensível e seletiva, além de ser ambientalmente menos agressiva, trabalhando de acordo com os aspectos da química verde (CAÑAS et al., 2014).

Outro trabalho fundamentado na pré-concentração de HPAs em membrana de náilon utilizando-se da extração por sorção em disco rotativo, espectrofluorimetria e calibração de ordem superior também apresentou resultados bastante positivos. O experimento consistiu em contaminar amostras de 8 tipos de solos diferentes com 6 misturas de concentrações diferentes dos seguintes HPAs: antraceno (ANT), fenantreno (FEN), criseno (CRI) e benzo[a]pireno para gerar 48 amostras (FREITAS, 2021).

Para verificar as melhores condições de execução dos experimentos, também foi montado um planejamento fatorial  $2^3$ , avaliando efeitos de concentração de sal, tempo de agitação e solvente. A extração é feita em uma coluna (ponteira de pipeta automática de 5 mL), no qual 6 mL do solvente (Acetonitrila:H<sub>2</sub>O e Acetona:H<sub>2</sub>O) passa pela mesma, arrastando os HPAs do solo direto para um balão volumétrico de 25 mL, adicionando 5 mL de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup> e completando com água ultrapura em seguida. Após essa etapa, a amostra é levada para um dispositivo RDSE

feito com tampas de tubo Falcon de 15 mL acoplado a uma membrana de náilon voltada para cima em um copo de formato trapezoide de fundo plano para agitar por 30 minutos. Depois de seca, a membrana é levada para o espectrofluorímetro para se obter os espectros de cada amostra. (FREITAS, 2021).

O estudo mostrou que diante da metodologia utilizada, a membrana foi bastante eficaz em adsorver os analitos estudados e que a escolha da Acetonitrila:H<sub>2</sub>O combinada com o tempo de 30 minutos e adição de NaCl mostrou ser a melhor condição para a realização dos experimentos, obtendo-se resultados satisfatórios. O uso do algoritmo PARAFAC no modelo evidenciou eficiência na separação dos perfis e para quantificação dos quatro HPAs, afirmando que a metodologia pode ser usada em amostras reais e outras matrizes ambientais (FREITAS, 2021).

## 2.8. Calibração de Segunda ordem

Um dos objetivos dos métodos quimiométricos é a análise quantitativa de sistemas multicomponentes com espectro sobreposto. De acordo com a dimensão dos dados, os métodos quimiométricos podem ser classificados em métodos de ordem zero, primeira e segunda ordem. O uso dos métodos de ordem zero se faz necessário no tratamento de dados univariados, por exemplo, os adquiridos de pHmetros. Como neste modelo é usado um único valor da medida experimental na forma de escalar para cada amostra, ele não funciona muito bem na presença de interferentes pois não conseguem diferenciá-los, ou seja, a seletividade ocorre apenas para o analito de interesse (VALDERRAMA et al., 2009; FREITAS, 2021).

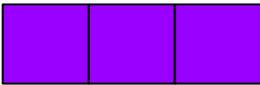
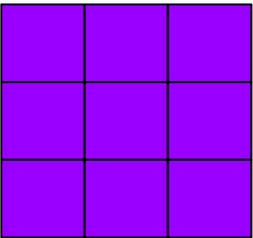
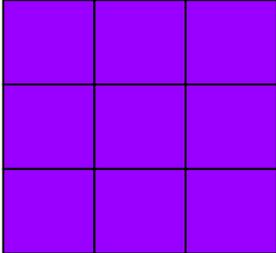
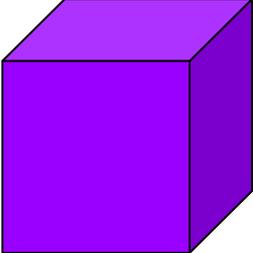
Os métodos de primeira ordem, como o próprio nome diz, são usados para dados de primeira ordem, nos quais a natureza e a matriz química das amostras padrão deve ser semelhantes às das amostras desconhecidas. Isso significa que os padrões, que são submetidos para construir uma calibração modelo para analisar amostras reais, são as próprias amostras reais apenas com interferentes conhecidos e com quase as mesmas misturas, que devem ser previamente analisadas por um método independente. Os modelos de primeira ordem mais usados são Regressão Linear Múltipla (MLR – *Multiple linear regression*), Regressão de Componente Principal (PCR – *Principal Component Regression*) e Mínimos Quadrados Parciais (PLS – *Partial Least Squares*) (SMILDE et al., 1999; ESCANDAR et al., 2007; NASERI, BAHRAM & MABHOOTI, 2011).

Os métodos de calibração de segunda ordem têm a capacidade quantificar amostras desconhecidas mesmo na presença de interferentes desconhecidos e não calibrados. Isso permite a utilização de padrões de analito puro. Em contraste com

calibração multivariada de primeira ordem, esses métodos levam em consideração os comportamentos espectroscópicos e cinéticos simultâneos das substâncias resultando em maior seletividade e sensibilidade. Além disso, os algoritmos de segunda ordem evitam a necessidade de usar um grande número de amostras de calibração, pois uma única amostra de calibração, que contém o analito de interesse, é suficiente (NASERI, BAHRAM & MABHOOTI, 2011).

Para melhor ilustrar a dimensão dos dados que são obtidos de acordo com o tipo de amostra e a ordem, a Tabela 3 traz uma representação esquemática dos tipos de dados por ordem da calibração.

Tabela 4 – Representação esquemática dos tipos de dados, e ordem da calibração. Fonte: adaptado de Freitas, 2021.

Dados	0 ordem	1ª ordem	2ª ordem
Amostra			
	Escalar	Vetor	Matriz
Conjunto de amostras			
	Vetor	Matriz	3 vias
Calibração	Univariada		Multivariada

Na tabela 3 pode ser observado um arranjo em três vias. A trilinearidade é uma condição importante para o tratamento de dados de segunda ordem. O conjunto de dados é trilinear quando se mantêm duas vias invariáveis, varrendo a terceira, contribuindo para o sinal analítico de cada componente puro da mistura da amostra, variando apenas em intensidade, sem surgimento de novas estruturas no sinal

analítico (SIQUEIRA, 2019). Abaixo, na equação 1, é descrito matematicamente a trilinearidade em um arranjo de três vias:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $X_{i,j,k}$  é o arranjo trilinear de dados,  $i$  é a dimensão da amostra e  $j$  e  $k$  são os canais do instrumento de medida,  $A_i$  é a concentração,  $B_j$  e  $C_k$  são os perfis instrumentais dos componentes puros em ambas as dimensões, e  $E_{i,j,k}$  é o resíduo deixado pelo modelo. Os dados espectralfluorimétricos, por exemplo, são trilineares sendo possível adquirir espectros de emissão-excitação mantendo-se dois modos dimensionais constantes, variando linearmente o terceiro com a resposta analítica (SIQUEIRA, 2019).

## 2.9. Análise de Fatores Paralelos - PARAFAC

O PARAFAC (*Parallel Factor Analysis*), em português Análise de Fatores Paralelos, é um método de calibração de segunda ordem que vem sendo cada vez mais difundido no meio científico, apresentando-se como um método de decomposição para dados de ordem superior, sendo um dos vários métodos de deconvolução para dados trilineares (BRO, 1977; FREITAS, 2021).

Esse método decompõe os dados de segunda ordem em  $F$  tríades de vetores pesos ( $A$ ,  $B$  e  $C$ ), no qual o número de fatores e as tríades (representadas por  $F$ ) são formadas pelos dados referentes à três dimensões, o que significa que a primeira é formada pelo primeiro fator de cada dimensão e assim por diante. Os perfis espectrais de emissão e excitação dos componentes da amostra correspondem às vias normalizadas  $B$  e  $C$ , respectivamente. A via  $A$  carrega as informações de intensidade da amostra e pode ser correlacionada à concentração por meio de calibração pseudo-univariada que é uma calibração feita contra a concentração conhecida dos padrões incluídos no tensor de dados (SIQUEIRA, 2019). Na Figura 6 está uma representação gráfica da equação 1, vista na seção anterior (2.8) que mostra a decomposição trilinear de um arranjo tridimensional, que é o que acontece na prática.

$$\begin{aligned}
 \underline{X} &= \begin{matrix} c_1^T \\ b_1^T \\ a_1 \end{matrix} + \begin{matrix} c_2^T \\ b_2^T \\ a_2 \end{matrix} \dots + \begin{matrix} c_F^T \\ b_F^T \\ a_F \end{matrix} + \underline{E} \\
 &= \begin{matrix} \underline{C}^T \\ \underline{B}^T \\ \underline{A} \end{matrix} + \underline{E}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 1}$$

Figura 6 – Esquema representativo da decomposição no modelo PARAFAC. Fonte: Siqueira, 2019.

A aplicabilidade deste método depende da trilinearidade dos dados, da escolha correta de fatores (F) e de uma relação sinal ruído adequada.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Preparação dos microplásticos

Na montagem do sistema, os microplásticos foram obtidos a partir dos materiais plásticos que foram fragmentados em pedaços menores, até ficarem em escala micrométrica. O polímero utilizado para essa representação foi o polipropileno, presente em ponteiros plásticos para micropipetas que são utilizadas em laboratório. As ponteiros plásticos foram raladas com o auxílio de uma lima de aço, até que se obtivessem micropartículas plásticas.

#### 3.2. Preparação da mistura de microplásticos

Na montagem do sistema, os microplásticos foram obtidos a partir de materiais plásticos (sacolas, embalagens e garrafas) que foram triturados em pedaços menores, até estarem em escala micrométrica. Dentre os diversos tipos de polímeros, a escolha foi feita levando em consideração os principais tipos de resíduos plásticos que normalmente são encontrados nas praias, como garrafas (PET), sacolas (PEAD), tampas de garrafa (PEBD), rótulos (PP), marmitas (PS), embalagens de alimentos (PC), entre outros. Os plásticos foram triturados com o auxílio de uma tesoura, seguida de um cortador de legumes meia lua em aço inoxidável. Após, os MPs foram vertidos em uma peneira de 0,85 mm, garantindo que passem apenas micropartículas, como é observado na Figura 7.



Figura 7 – Preparação da mistura de microplásticos. Fonte: arquivo pessoal, 2022.

### 3.3. Preparação de estoques padrões de HPAs

As soluções de HPAs foram obtidas por diluição de solução estoque de cada padrão analítico, previamente preparada e mantida sob refrigeração. A diluição foi feita de modo que as concentrações obtivessem os seguintes valores: antraceno ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), benzo[a]pireno ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), criseno ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e fenantreno ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando como solvente o metanol. Após essa etapa, os estoques padrões preparados foram reservados e deixado sob refrigeração a temperatura abaixo de  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4. Contaminação do solo com Microplásticos e HPAs para geração de amostras

O tipo de solo utilizado neste experimento foi areia de aquário clara de granulometria fina pois se aproximava mais das características da areia de praia. A contaminação de microplásticos no solo foi realizada numa proporção de 1:100, usando 0,500 g para 50,000 g de areia. O processo de homogeneização areia+microplástico foi feito com o auxílio de um recipiente acoplado a uma parafusadeira, que é visto na Figura 8 abaixo.

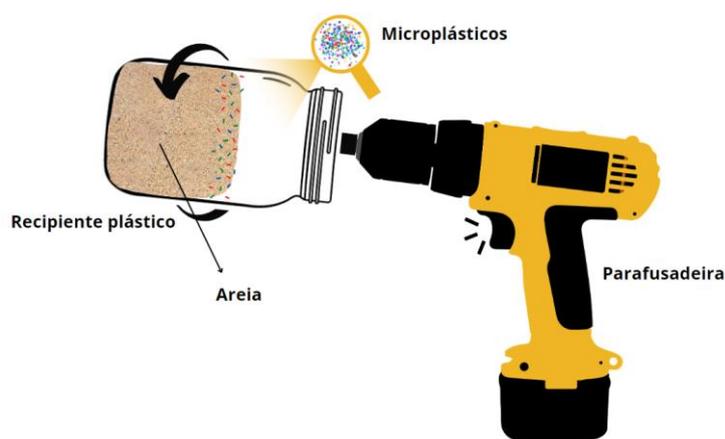


Figura 8 – Esquema do sistema montado em laboratório para homogeneização da areia com microplásticos.

Para a contaminação dos HPAs, foram utilizados os estoques padrões de HPAs previamente preparadas em metanol dos compostos ANT, B[a]P, CRI e FEN. A adição dos volumes de HPAs na amostra de solo foi realizada de modo que os mesmos ficassem na concentração descrita na tabela abaixo.

Tabela 5 – Composição das misturas de HPAs nos solos ( $\mu\text{g}$  de HPA/kg de solo).

HPAs	M1	M2
Antraceno	600	900
Benzo[a]pireno	37,5	137,5
Criseno	375	225
Fenantreno	2250	1250

Após a contaminação, com o auxílio de um bastão de vidro, a amostra foi misturada e deixada na capela por 24h de modo que todo o solvente, nesse caso o metanol, evaporou. Secas, as amostras foram armazenadas em tubos Falcon envoltos de papel alumínio, para evitar a incidência de luz nas amostras.

Algumas condições foram variadas ao longo do tempo, de modo que fosse possível comparar a persistência dos HPAs na presença e na ausência dos microplásticos. Um conjunto de amostras foi pesado e levado para estufa a fim de se estudar o efeito da temperatura. Outro conjunto de amostras foi pesado e deixado na capela a temperatura ambiente para avaliar o efeito do contato com a superfície e a luminosidade. Os parâmetros variados nas amostras estão na Tabela 5.

Tabela 6 – Parâmetros variados em amostras de solo contaminadas com HPAs e microplásticos.

Experimento	Tempo	Temperatura	Conjunto de amostras que passaram pelo experimento
Estufa	2h	35-40°	M1
Capela	1 semana	Ambiente	M1
Capela	72 dias	Ambiente	M2

Além dos experimentos listados acima, amostras de solo com HPAs isolados também foram preparadas seguindo o mesmo procedimento feito para a contaminação das misturas, a fim de se estudar esses compostos separadamente.

Tabela 7 – Concentração de HPAs isolados nas amostras de solo ( $\mu\text{g}$  de HPA/kg de solo).

HPAs	Concentração
Antraceno	600
Benzo[a]pireno	37,5
Fenantreno	2250

Estas e as amostras que ficaram armazenadas em tubos Falcon a temperatura ambiente durante o trabalho também passaram pelo processo de extração.

### 3.5. Extração e preparo das amostras analíticas

Em cada extração foi utilizado 0,500 g de areia. Essa areia foi transferida para um tubo de ensaio, no qual foram adicionados 6 mL de uma solução extratora previamente preparada de acetonitrila/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 v/v) e levado para o ultrassom por 30 min, agitando-se manualmente a cada 5 minutos. Passado esse tempo, essa solução foi vertida em uma coluna de vidro de 5 mL previamente preparada com lã de vidro compactada com a ajuda de um bastão de vidro, no qual o eluato foi recolhido em um balão volumétrico de 25 mL. Na Figura 9 é possível observar o sistema montado para extração dos analitos das amostras.

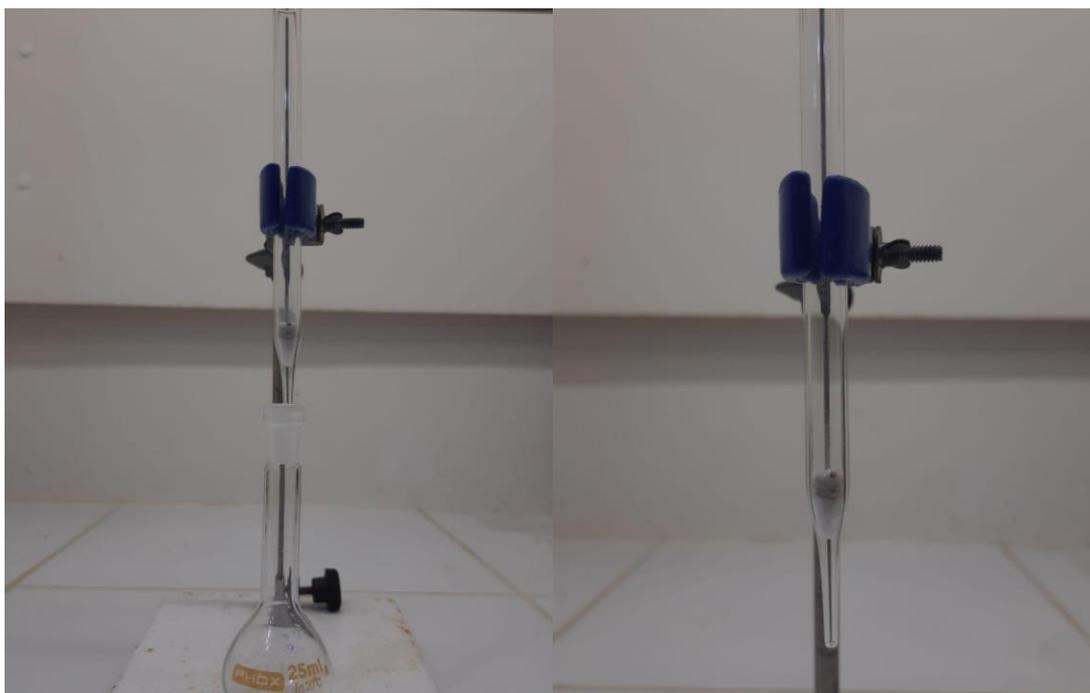


Figura 9 – Coluna de vidro para extração de solos utilizando lã de vidro. Fonte: arquivo pessoal, 2022.

Após, a amostra foi colocada novamente no ultrassom por 15 minutos, com 6,0 mL de água ultrapura e foi agitada manualmente a cada 5 minutos. A solução foi novamente vertida na mesma coluna de vidro e com o auxílio de um pipetador, o restante do eluato é transferido para o balão. Com o extrato já no balão, auxiliado por uma pipeta, é feita a adição de 5,0 mL da solução NaCl 1 mol L<sup>-1</sup> (FREITAS, 2021) e ajustado o volume até o menisco do balão com a água ultrapura.

### 3.6. Extração por sorção em disco rotatório (RDSE)

Um pedaço circular de 1,0 cm de diâmetro de filtro de nylon de 0,45 µm foi colocado em um suporte construído em uma impressora 3D Ender 3 V2 com uma barra magnética acoplada. O material usado para a fabricação do disco foi o ácido polilático (PLA) de 1,75 mm da GTMax3D. O esquema do dispositivo pode ser visto na Figura 10. Com a membrana de náilon já fixa, o suporte foi colocado voltado para cima em um copo de formato trapezoidal e fundo plano. A solução de 25 mL preparada anteriormente a partir do extrato de solo é colocada no copo e este é posto sobre um agitador magnético.



Figura 10 – (a) Partes do disco rotatório que condiciona a membrana de nylon; (b) Montagem do disco rotatório; (c) Extração por sorção em disco rotatório em copo trapezoidal sob agitação.

A velocidade de agitação foi ajustada até que o vórtex formado sobre o suporte tangenciasse a membrana de náilon, para que assim os HPAs pudessem ser concentrados nesta última. O filme é mantido em rotação na solução durante 30 minutos. Em seguida a membrana é seca a temperatura ambiente também durante 30 minutos. Após, ela é inserida no suporte para sólidos do espectrofluorímetro e são adquiridos os espectros de cada amostra.

### 3.7. Medidas espectrofluorimétricas e tratamento de dados

Um espectrômetro de fluorescência Agilent Cary Eclipse® com fonte de radiação de lâmpada pulsada de xenônio foi utilizado na obtenção dos espectros. O acoplamento do equipamento precisa ser mudado para que seja possível medir diretamente na membrana de náilon, assim foi utilizado o suporte para sólidos do próprio equipamento com diâmetro de 1 cm, como demonstrado na Figura 11.

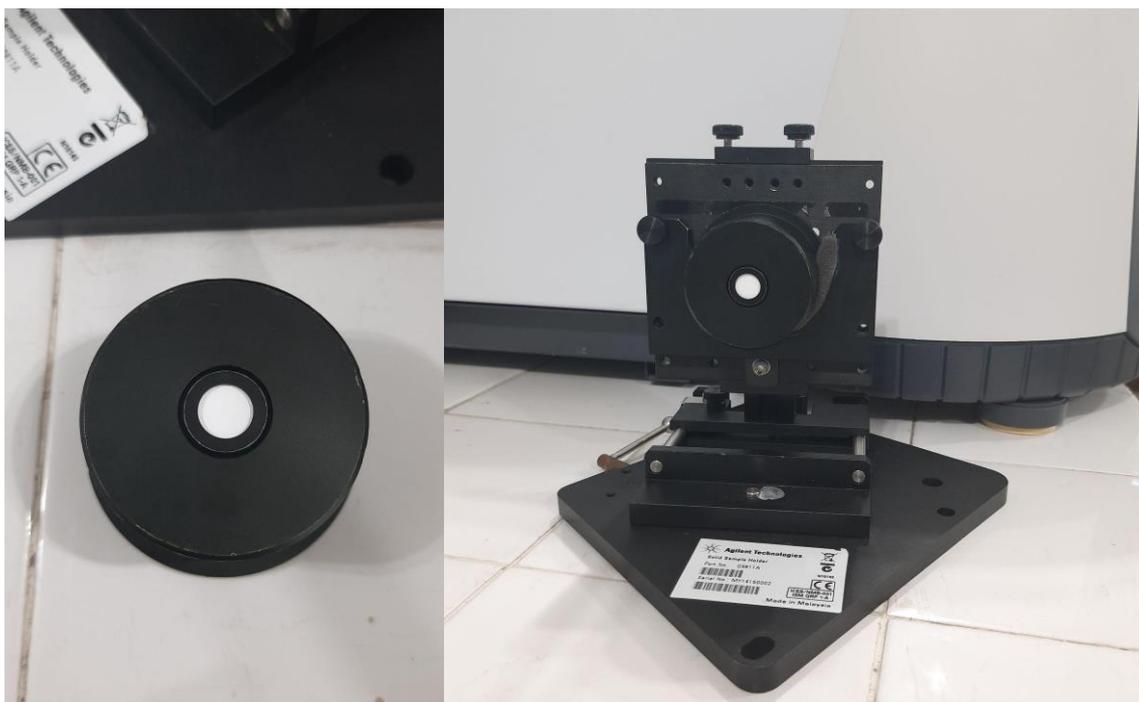


Figura 11 – Suporte para sólidos do espectrofluorímetro com a membrana de náilon.

Os parâmetros observados para as medidas espectrais em 3D tiveram variação em emissão (nm) de 340-456, excitação (nm) 251-277, passos de 2 nm para ambos, as fendas de excitação e emissão correspondem a 20 e 2.5 nm, respectivamente e tensão da fotomultiplicadora em 550 V.

Para o tratamento de dados foi utilizado o MVC2, uma interface gráfica executada no Matlab para aplicação de métodos de calibração de segunda ordem (FREITAS, 2021). Como descrito anteriormente, é esperado que o número de componentes deve ser no mínimo 4, neste caso, referente aos 4 analitos. Entretanto, como a matriz é complexa, pode ser que haja interferentes, sendo necessário aumentar o número de componentes durante o tratamento de dado para que seja feita uma separação eficiente.

A interface do MVC2 pode ser observada na figura 12.

MVC2

MVC2: THREE-WAY / SECOND-ORDER CALIBRATION

**Basic data**

Model TLD PARAFAC

Sensor data 340 456 2 251 277 2

Selected sensors

Data type X\_matrices

Sample PLOT

**Options**

Cal. samples excluded

Uncertainty in signals

Uncertainty in

Mean center

Constraint in None

Constraint in Non-negativity

Constraint in Non-negativity

Initialization SVD vectors

**Filenames**

Calibration signals tudao.txt

Test signals

**Actions**

Compos 6 PREDICT

**Screen**

SAVE

LOAD

Path C:\Users\Administrador\Desktop\lar\

Figura 12 – Interface MVC2 utilizada neste modelo.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Pré-concentração em membrana de náilon com uso da RDSE e separação dos componentes pelo método PARAFAC

A EFS consiste na extração de analitos e compostos interferentes de uma matriz aquosa fazendo uso de um cartucho contendo a fase estacionária extratora. Por ser uma técnica clássica, a EFS possui algumas limitações. A principal delas é a necessidade do uso de solventes tóxicos para a dessorção do analito que fica retido no cartucho.

A extração sortiva em disco rotativo (RDSE) se destaca como uma técnica mais simples, rápida e de baixo custo. Por ser um tipo de microextração, o volume de solventes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente também pode ser diminuído, o que se torna uma vantagem frente às técnicas de extração clássicas como EFS e extração líquido-líquido.

Antes da execução propriamente dita da RDSE, fez-se necessário extrair os analitos primeiramente da areia. A adição do solvente orgânico acetonitrila/H<sub>2</sub>O (1:1 v/v) serve para que a solução se torne mais apolar do que a matéria orgânica presente na areia, a qual os HPAs sentem afinidade. Dito isso, como os HPAs são moléculas apolares, acabam sendo extraídos da areia, migrando para o meio apolar da solução. Na RDSE, para direcionar os HPAs para que sejam adsorvidos pela membrana, adiciona-se NaCl, fazendo com que a solução fique mais polar que o náilon e os analitos migrem para a membrana.

A pré-concentração dos analitos na membrana de náilon é uma estratégia importante para trabalhar-se com amostras cujas concentrações de analitos estão abaixo do limite de detecção do método analítico. A extração sorptiva em disco rotativo (RDSE) é, além de uma técnica de extração, uma técnica de pré-concentração capaz de concentrar compostos com baixa polaridade presentes em uma solução, nesse caso, os HPAs.

Para a medida de fluorescência feita diretamente na membrana, a faixa espectral de comprimento de onda de excitação de 251 a 277 nm e emissão de 340 a 456 nm, com fenda de 2 nm para ambos. A escolha da variação foi feita pelo fato dessa faixa conter todos os picos do antraceno, fenantreno, criseno e benzo[a]pireno.

Devido tratar-se de misturas, os sinais dos analitos se sobrepõem, de modo que o perfil espectral obtido é o sinal da mistura (Figura 13).

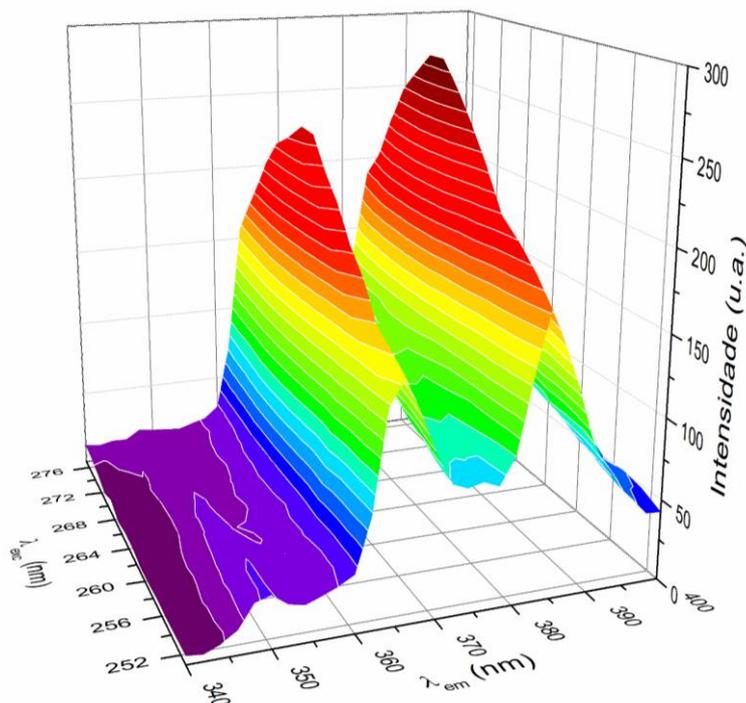


Figura 13 – Espectro de fluorescência 3D da membrana exposta por RDSE por 30 minutos à solução do extrato da amostra de referência da mistura M1 com microplásticos.

Para a separação desses sinais emprega-se a calibração multivariada. Como demonstrado na seção 2.8, os dados de fluorescência EEM são dados de 2ª ordem e trilineares, portanto, podem ser tratados com o PARAFAC. A deconvolução dos dados com 6 componentes teve como resultado a separação dos perfis individuais dos 4 HPAs adicionados e mais dois perfis que remetem a presença de interferentes desconhecidos (contaminantes). Os gráficos do modo **B** e do modo **C**, com os sinais espectrais de cada componente, podem ser observados na Figura 14.

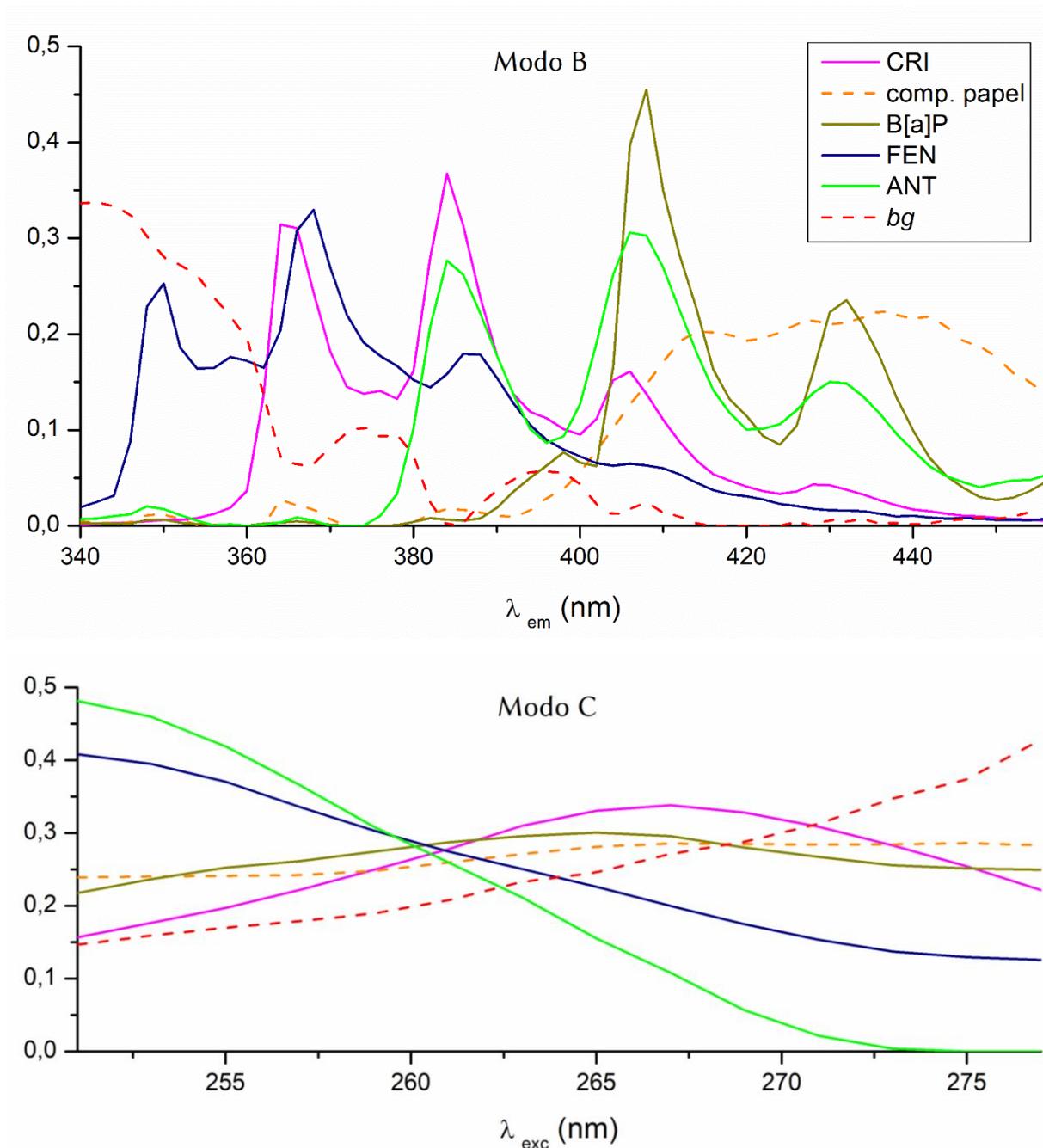


Figura 14 – Decomposição dos componentes realizada pelo PARAFAC para os HPAs em mistura. Para os analitos as concentrações foram em  $\mu\text{g}$  de HPA por kg de areia. As concentrações para os analitos variam entre: CRI: 225-375; B[a]P: 37,5-137,5; FEN:1250-2250; e ANT: 600-900. No gráfico, “comp. papel” é referente a um contaminante vindo do papel e *bg* refere-se ao sinal de fundo da membrana e da areia.

Na modelagem pelo PARAFAC, o número de componentes nas amostras foi estimado através do ajuste residual ( $s_{\text{fit}}$ ) que é o ajuste residual estimado a partir da Soma Quadrada dos Erros (SSE) dos resíduos e seu Desvio Padrão (SD). É possível

observar que o valor do  $s_{fit}$  estabiliza na deconvolução com 6 componentes, tendo pouca variação à medida que o número aumenta, indicando que não há mais nada que possa ser modelado na matriz de resíduos, conforme apresentado na Figura 15.

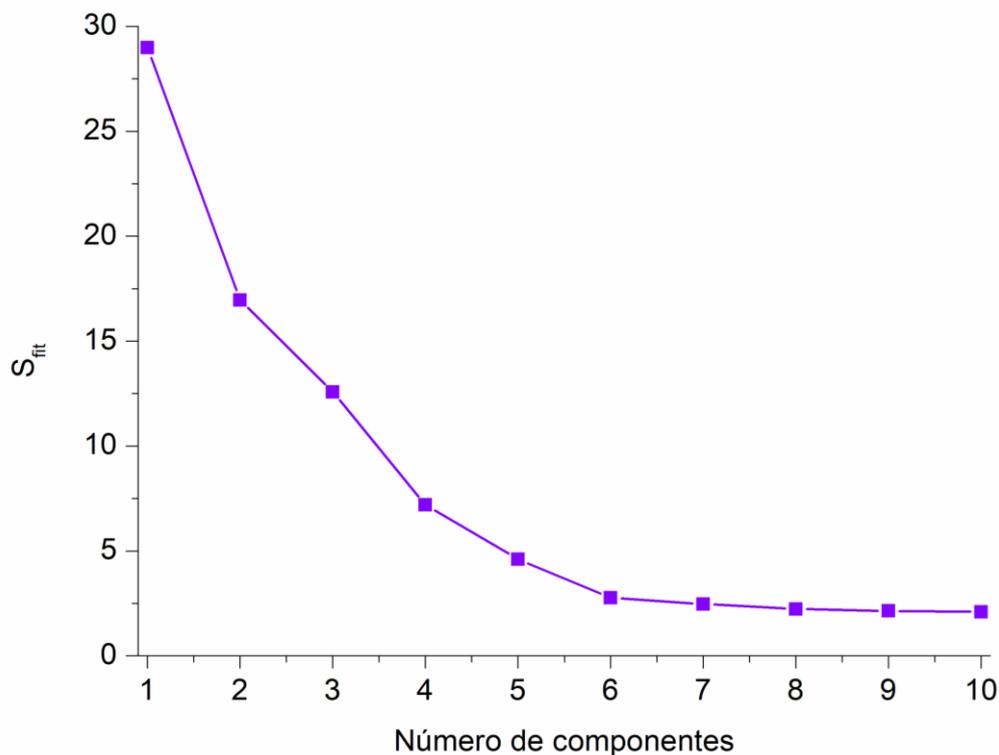


Figura 15 – Gráfico do  $s_{fit}$  versus o número de componentes para amostras.

Sem nenhuma outra fonte de variação, tudo o que estaria variando nas amostras seriam os HPAs, sendo esperado que o número de componentes fosse 4. Entretanto as amostras de areia contêm matéria orgânica que gerou um sinal de fundo (*bg*) capturado no componente observado na linha pontilhada em vermelho no gráfico da Figura 14. O contaminante pontilhado em laranja no gráfico da Figura 14, trata da contaminação vinda do papel que foi usado durante a secagem dos discos. Entre uma extração e outra, o tempo de secagem dos discos era de no máximo 30 minutos sendo sempre utilizado papel na secagem. Esse fato foi confirmado após ser colocado um pedaço do papel para ser medido no espectrofluorímetro e o sinal espectral observado foi o mesmo obtido na separação pelo PARAFAC (Figura 16).

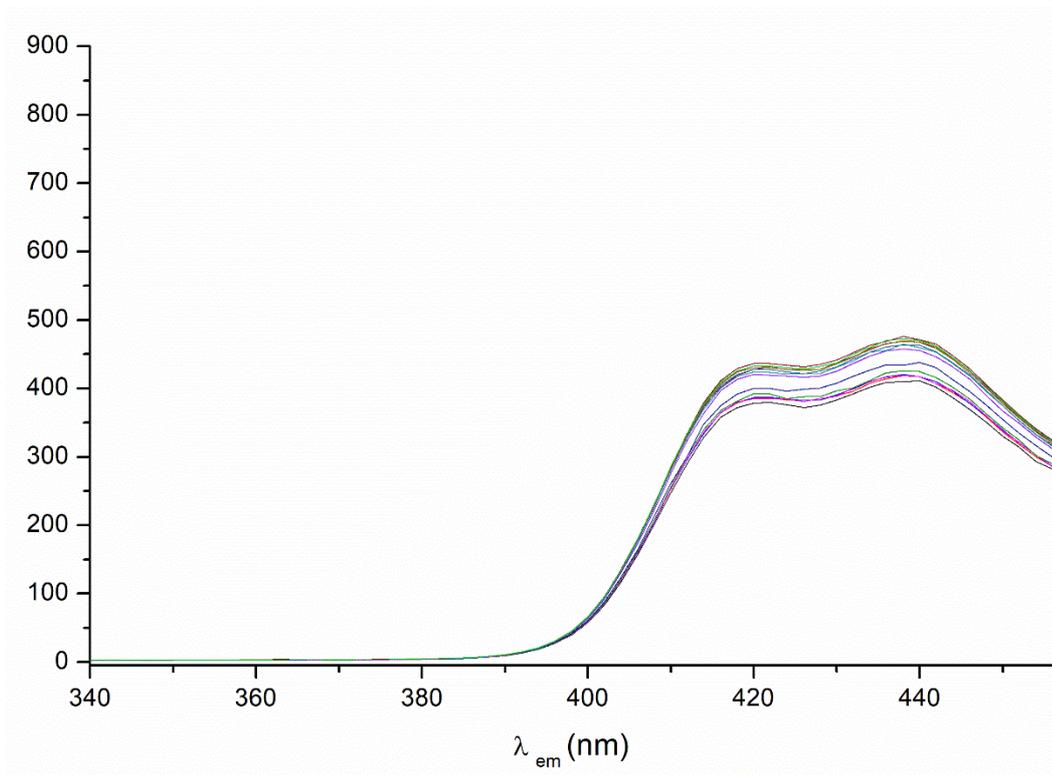


Figura 16 – Espectro de fluorescência 3D medido diretamente no papel utilizado nas secagens dos discos.

Contudo, a presença de contaminantes não é um problema pois o PARAFAC recuperou todos os perfis espectrais dos analitos mesmo em meio à uma mistura contendo HPAs com sinais espectrais que se sobrepõem e interferentes desconhecidos, vantagem de uma calibração de segunda ordem.

#### 4.2. Efeito do microplástico

É esperado que os HPAs sejam adsorvidos pela superfície plástica por serem apolares, apresentando bastante afinidade pelos plásticos. Após separação dos componentes utilizando PARAFAC, a partir dos escores na matriz **A** é possível perceber a diferença de intensidade entre amostras com e sem microplásticos, uma vez que **A** está diretamente relacionado à concentração desses compostos na amostra. A comparação dos escores **A** é simples, direta e semiquantitativa, já que os valores  $a_{if}$  guardam informações de intensidade e, para um mesmo componente “f” podem ser interpretados como concentrações relativas. Assim, fazendo comparações entre os escores  $a_{if}$  para um par de amostras nas mesmas condições, mas uma com

e outra sem microplásticos, ao longo de variações dessas condições, pode-se obter informações de concentração relativa de forma simples, dispensando outros testes estatísticos convencionais, mais complexos.

Com a comparação das informações dos escores da matriz **A** para o composto fenantreno, observa-se que até mesmo os HPAs mais leves são estabilizados pela presença dos plásticos. Isso pode ser visto na figura 17.

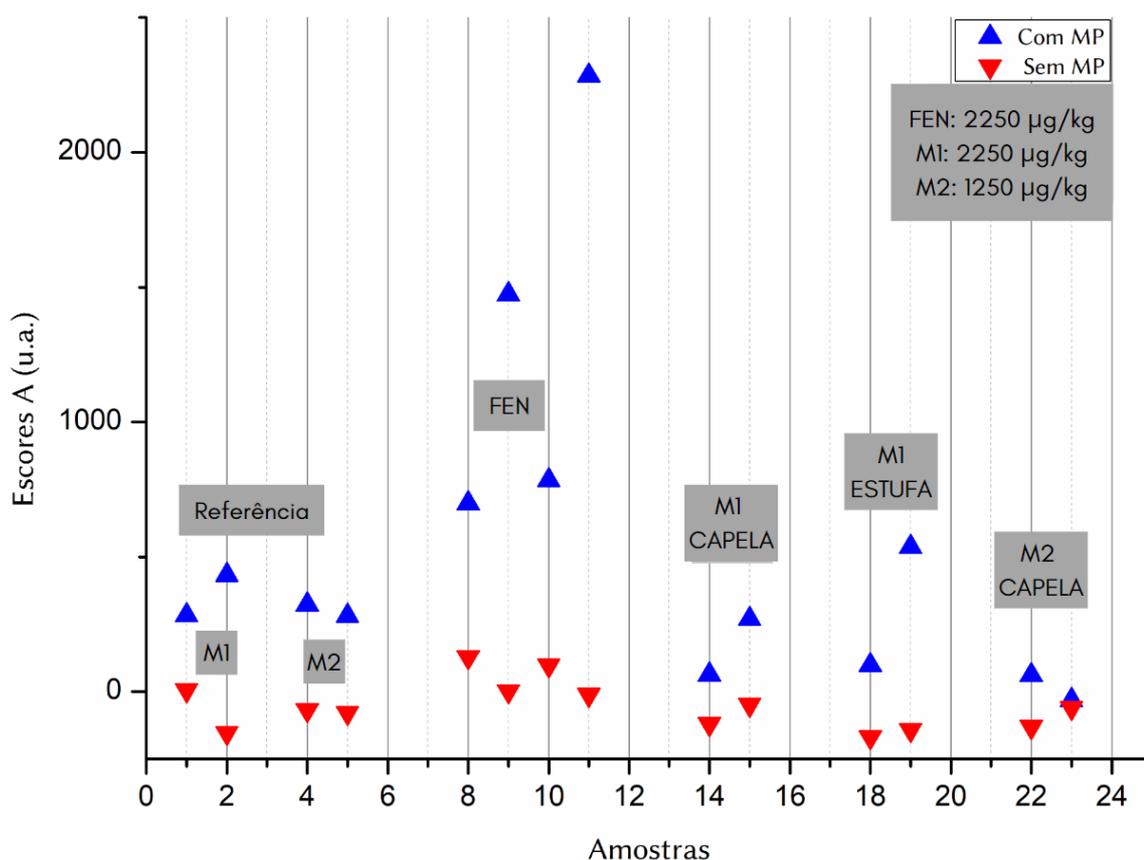


Figura 17 – Gráfico de escores A em amostras contendo fenantreno. No gráfico, as amostras M1 e M2 de referência foram amostras de mistura dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que ficaram armazenadas durante o trabalho; amostras de FEN se tratam de amostras com esse analito isolado que não passou por nenhum experimento de degradação; amostras “M1 Capela”, “M1 Estufa” e “M2 Capela” referem-se a misturas dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que passaram por experimentos de degradação na capela por 7 dias, na estufa por 2 h e na capela por 72 dias, respectivamente.

Os resultados de escores  $a_{if}$  negativos nas amostras sem MPs significam que não há, ou há tão pouco analito que o sinal observado está na margem do ruído do equipamento.

O mesmo comportamento é observado para o antraceno, que também é um HPA leve e pouco estável, levando em consideração a sua massa molecular e quantidade de anéis aromáticos. Isso pode ser observado na Figura 18. O antraceno conseguiu adsorver no plástico, apresentando intensidades maiores em amostras com microplásticos em relação amostras sem microplásticos.

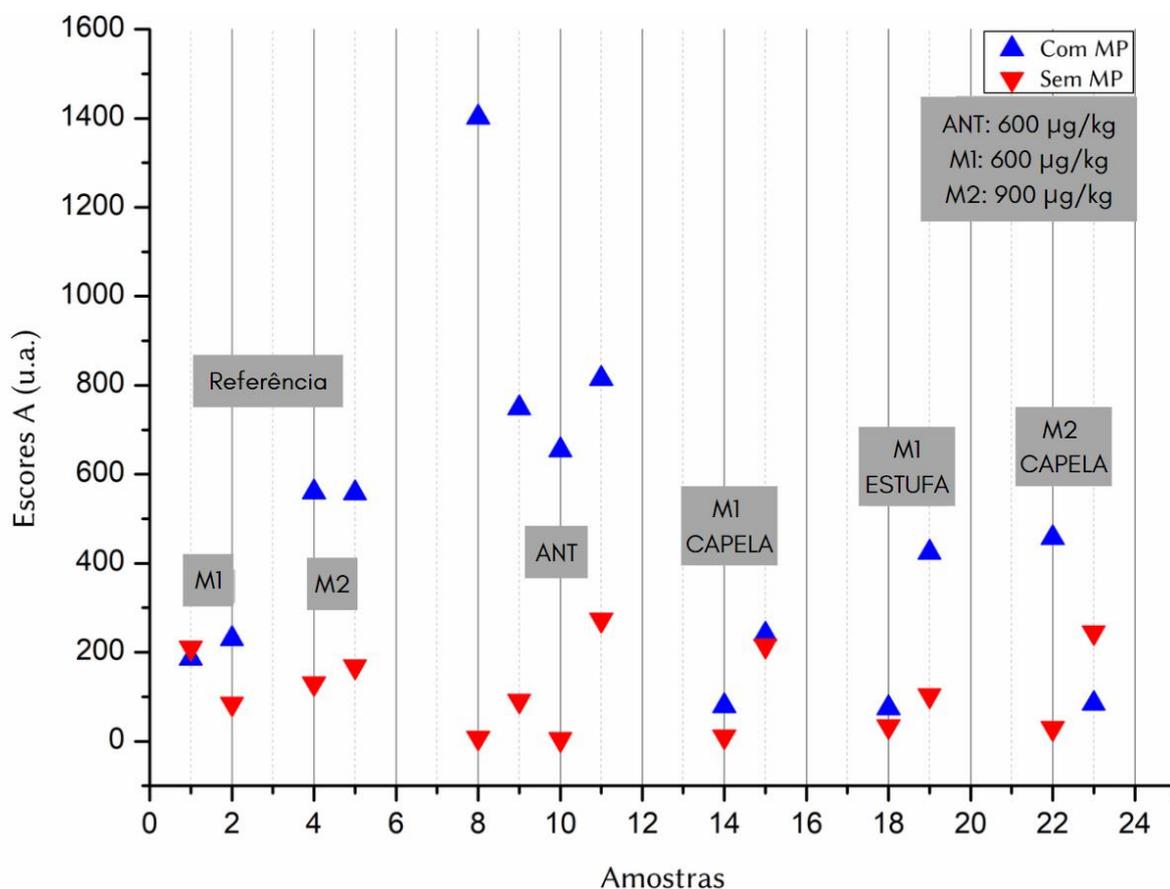


Figura 18 – Gráfico de escores A em amostras contendo antraceno. No gráfico, as amostras M1 e M2 de referência foram amostras de mistura dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que ficaram armazenadas durante o trabalho; amostras de ANT se tratam de amostras com esse analito isolado que não passou por nenhum experimento de degradação; amostras “M1 Capela”, “M1 Estufa” e “M2 Capela” referem-se a misturas dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que passaram por experimentos de degradação na capela por 7 dias, na estufa por 2 h e na capela por 72 dias, respectivamente.

Os HPAs com um número maior de anéis aromáticos são mais estáveis e menos voláteis, conseqüentemente, apresentam sinais apreciáveis mesmo em amostras sem microplásticos, como pode ser observado na magnitude de seus escores. Eles também apresentaram estabilidade aumentada na presença dos

microplásticos. No gráfico da Figura 19 para o criseno é possível observar a diferença de intensidade entre amostras com e sem microplástico.

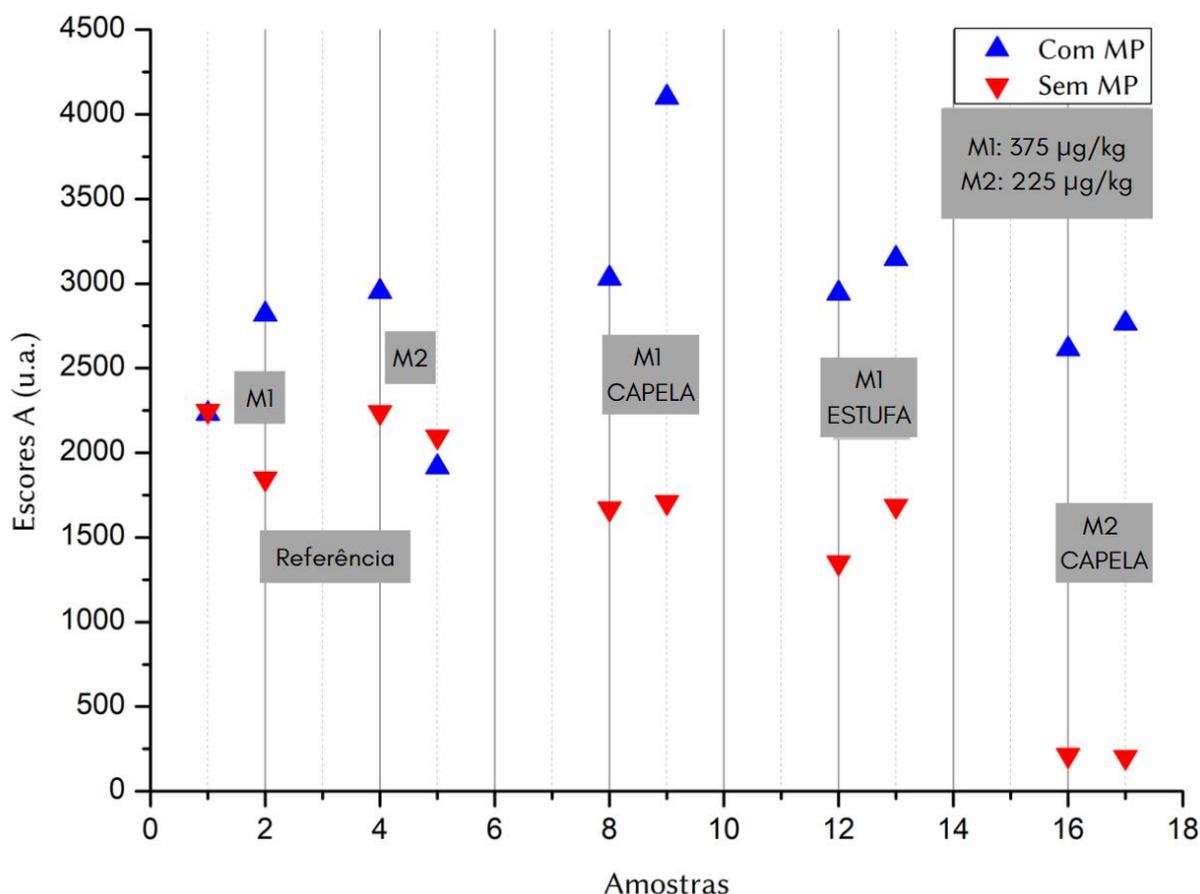


Figura 19 – Gráfico de escores A em amostras contendo criseno. No gráfico, as amostras M1 e M2 de referência foram amostras de mistura dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que ficaram armazenadas durante o trabalho; amostras “M1 Capela”, “M1 Estufa” e “M2 Capela” referem-se a misturas dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que passaram por experimentos de degradação na capela por 7 dias, na estufa por 2 h e na capela por 72 dias, respectivamente.

O criseno é bastante afim aos materiais plásticos. Nas concentrações estudadas, por vezes, o criseno adsorvia no disco da RDSE, feito de PP, e contaminava amostras posteriores que deveriam estar sem criseno. É importante destacar que, devido à vantagem de segunda ordem do PARAFAC essas contaminações não seriam um problema para a análise dessas amostras, visto que os modelos são robustos à presença de interferentes. Ainda assim os discos foram substituídos por discos de ácido polilático, mais inertes, que foram confeccionados por impressão 3D.

Para o benzo[a]pireno (Figura 20), em amostras contendo apenas esse HPA que ficaram armazenadas, não é possível ver efeito significativo dos microplásticos comparando com as amostras que ficaram uma semana na capela, por exemplo. Realmente, trata-se de um HPA bastante estável. Nas misturas M1 e M2, expostas à atmosfera e luminosidade (capela) e alteração de temperatura (estufa) percebe-se que os microplásticos são capazes de adsorver e pré-concentrar os HPAs em sua superfície, estabilizando-os.

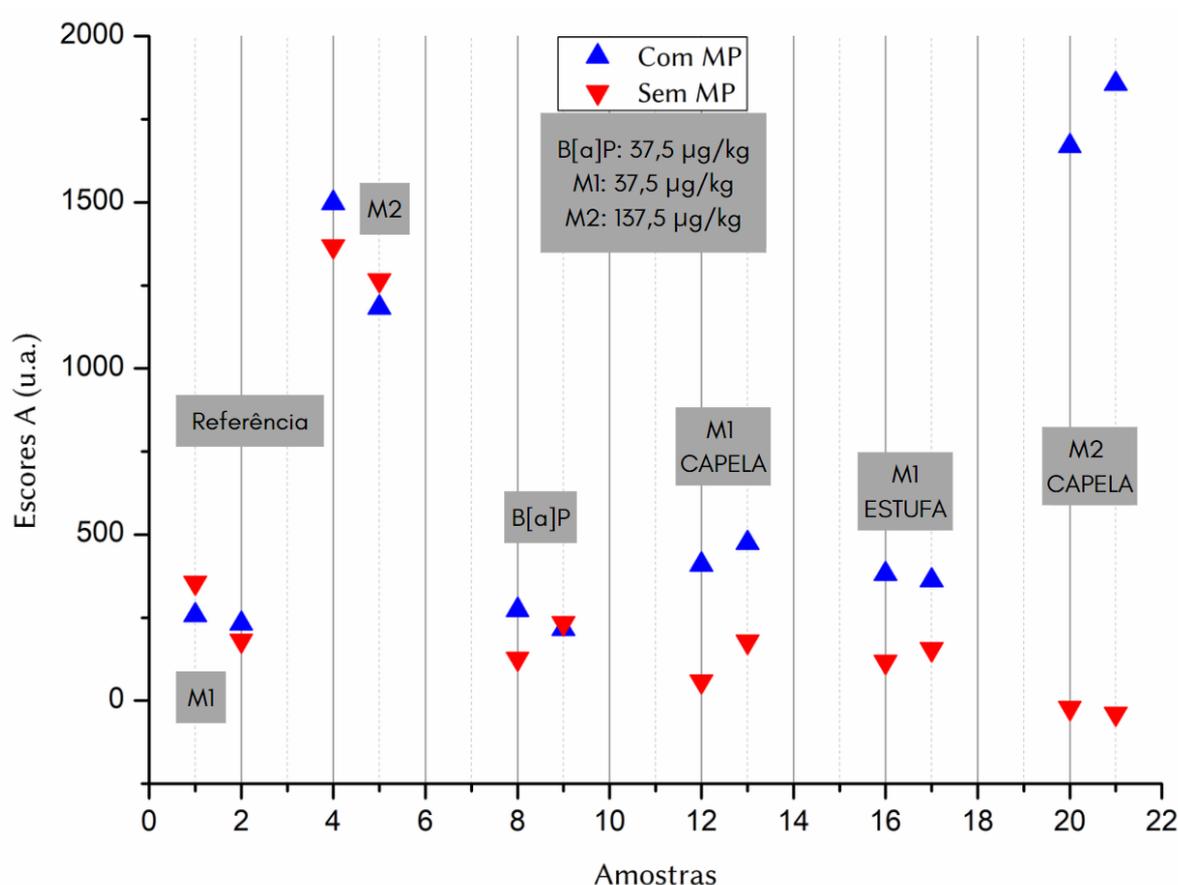


Figura 20 – Gráfico de escores A em amostras contendo benzo[a]pireno. No gráfico, as amostras M1 e M2 de referência foram amostras de mistura dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que ficaram armazenadas durante o trabalho; amostras de B[a]P se tratam de amostras com esse analito isolado que não passou por nenhum experimento de degradação; amostras “M1 Capela”, “M1 Estufa” e “M2 Capela” referem-se a misturas dos HPAs FEN, ANT, B[a]P e CRI que passaram por experimentos de degradação na capela por 7 dias, na estufa por 2 h e na capela por 72 dias, respectivamente.

#### 4.3. Reprodutibilidade do experimento

Durante o trabalho, foi preciso garantir a reprodutibilidade do experimento, e manter a monitoração contínua quanto à extração, devido aos discos rotatórios, tamanho de vórtex, tempo, potência dos agitadores e principalmente homogeneização do plástico nas amostras.

No início do trabalho, eram usados discos rotatórios feitos de tubos Falcon de polipropileno, já utilizados em trabalhos anteriores. No decorrer das extrações e análises, observou-se um sinal espectral característico do criseno em amostras que não deveriam ter esse HPA. Apesar de ser mais um indício de que HPAs aderiam ao plástico, se tornou um problema, uma vez que o criseno aparecia como contaminante. A solução encontrada foi mudar o material dos discos para um que tivesse menos interação com os HPAs.

Dito isso, um projeto de disco rotatório foi feito para ser impresso em uma impressora 3D. O projeto pode ser observado na figura abaixo.

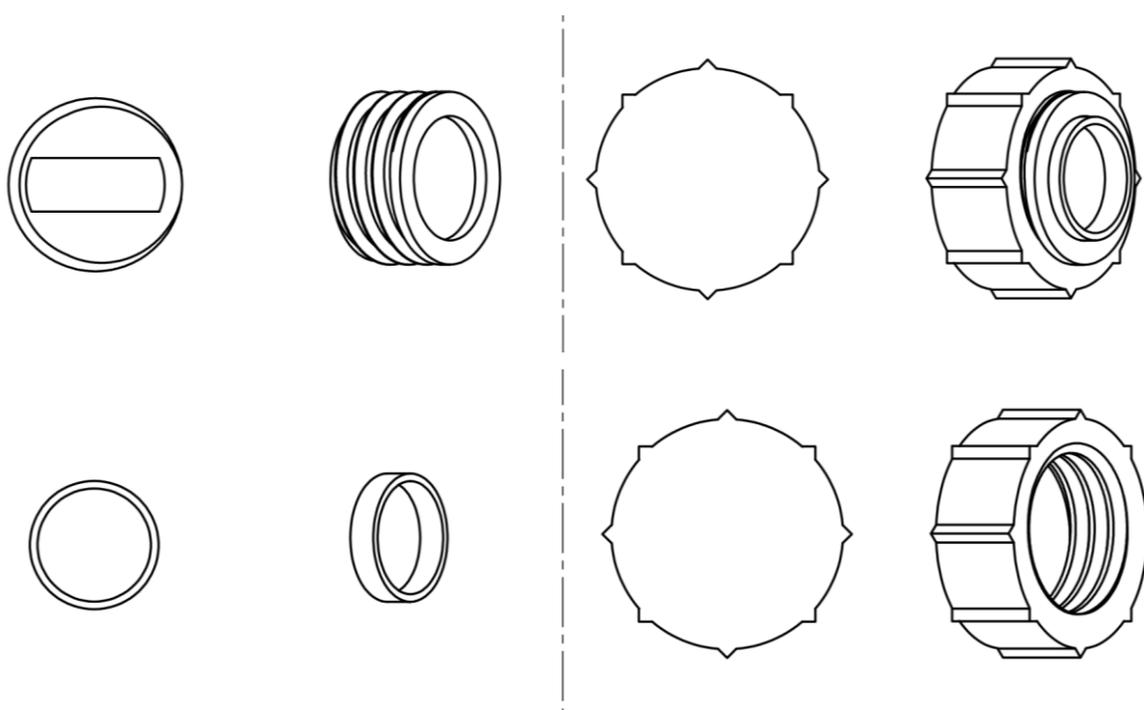


Figura 21 – Projeto em desenho do disco rotatório impresso em impressora 3D usado nas extrações por RDSE.

O disco rotatório foi impresso em uma impressora 3D Ender 3 V2 com uma barra magnética acoplada. O material usado para a fabricação do disco foi o ácido poliláctico (PLA) de 1,75 mm da GTMax3D. Antes da escolha do material da

impressão, foram feitos testes contaminando-o com uma solução de criseno concentrada. Ao final, observou-se que o criseno não adere tanto como aderiria no material dos discos antigos e assim optou-se por trabalhar com o PLA.

Já que a extração exigia um certo tempo, decidiu-se otimizar o tempo utilizando sistemas com dois a três agitadores simultaneamente. Testes foram feitos até que se alcançasse reprodutibilidade, o que foi conseguido. Uma solução de 100 mL de criseno a 5 PPB foi preparada utilizando 24 mL de acetonitrila/H<sub>2</sub>O (1:1 v/v) e 20 mL de NaCl. Em seguida, essa solução foi dividida em três balões de 25 mL e submetidas a RDSE por 30 minutos e depois os espectros foram medidos no espectrofluorímetro, diretamente na membrana. Foram usados três discos e três copos idênticos, variando os agitadores.

É possível observar nos gráficos de superfície 3D da Figura 22 os espectros das três amostras. Apesar dos sinais serem quase idênticos, optamos por trabalhar com dois sistemas simultâneos, garantindo assim uma melhor reprodutibilidade dos resultados.

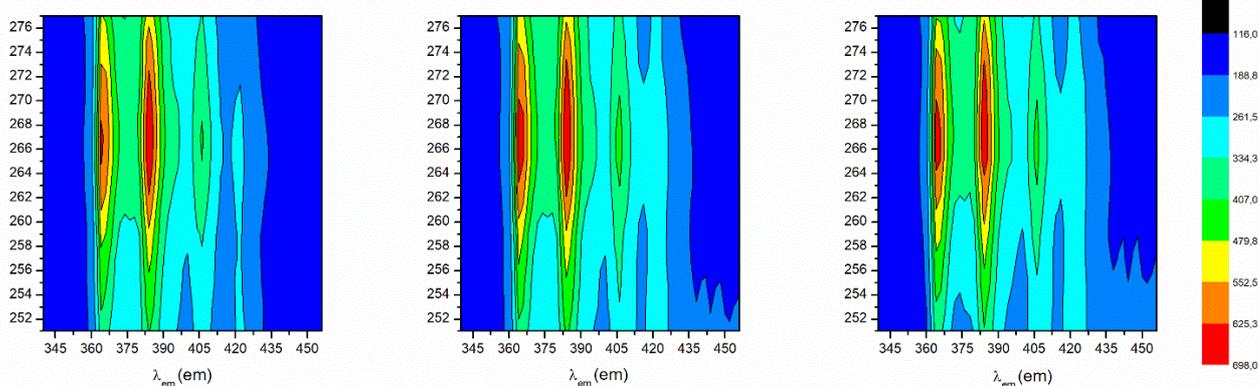


Figura 22 – Gráfico de superfície 3D dos sinais espectrais das três amostras de uma solução de criseno a 5 mg L<sup>-1</sup> submetidas a testes de reprodutibilidade.

Ao decorrer do trabalho, foi observado que as replicatas das amostras com microplásticos estavam apresentando espectros com certa diferença destas últimas. Isso se deu devido a homogeneização pouco eficaz da areia com os microplásticos, ou seja, visto que os HPAs interagem e aderem muito bem às partículas plásticas, a concentração de HPA se torna proporcional à de microplástico. Assim, quando há pouco microplástico na amostra, ela acaba por ter uma intensidade menor e vice e versa e isso implica na diferença em algumas replicatas de suas respectivas amostras.

## 5. CONCLUSÃO

As condições de extração seguidas no trabalho, desde preparação de amostra, extração e pré-concentração em membrana de náilon por RDSE foram eficientes para recuperar o sinal de HPAs puros e em misturas.

A análise PARAFAC para separação dos analitos das amostras fornecendo seus respectivos espectros de fluorescência total recuperou os espectros de emissão e excitação de cada HPA presente na amostra, nos modos **B** e **C**, respectivamente.

A comparação entre os escores do modo **A**, ao longo de diferentes composições e tratamentos das amostras, permitiu fazer a observação semiquantitativa do efeito da presença dos microplásticos na estabilidade das amostras.

Diante das condições de degradação em que as amostras foram submetidas ao decorrer do trabalho, os resultados apontam que os MPs apresentam capacidade de adsorver os HPAs estudados.

O fato de os HPAs ficarem adsorvidos com facilidade em partículas plásticas sugere que esses compostos são estabilizados pelos microplásticos no meio ambiente, podendo ser transportados pelos esgotos, rios e mares e ingeridos pela biota aquática e até mesmo pelos seres humanos. Isso traz à tona a necessidade de se ampliar as análises para amostras ambientais, o que será feito posteriormente pelo nosso grupo.

## REFERÊNCIAS

- ALHARBI, O. M. L.; BASHEER, A. A.; KHATTAB, R. A.; ALI, I. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, v. 263, p. 442–453, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>>.
- ANDELMAN, JB & SUESS, MJ. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment. *Bulletin of the World Health Organization*, v.43, n. 3, p. 479-508, 1970. Disponível em <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2427678/>>.
- ANTAO-BARBOZA, L., VETHAAK, A.D., LAVORANTE, B., LUNDEBYE, A., GUILHERMINO, L. Marine microplastic debris: an emerging issue for food security, food safety and human health. *Marine Pollution Bulletin*, v. 133, p. 336-348, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.047>>.
- ARAÚJO, K.; BARRETO, M.; SIQUEIRA, A.; FREITAS, A.; OLIVEIRA, L.; BASTOS, M.; ROCHA, M.; SILVA, L.; FRAGOSO, W. Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds. *Chemosphere*, v. 267, n. 129154, 2021. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129154>>.
- ARTHUR, C., BAKER, J., and BAMFORD, H., eds., (2009). *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris*, Sept 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30. Disponível em <[https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/2509/noaa\\_2509\\_DS1.pdf?](https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/2509/noaa_2509_DS1.pdf?)>.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALDI, D. C. L.; ATVARIS, D. Z. T. Avaliação da polaridade superficial de náilons por espectroscopia de fluorescência. *Polímeros*, v. 15, n. 1, p. 33-38, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100009>>.
- BORTOLATO S. A; ARANCIBIA, J. A; ESCANDAR, G. M. A novel application of nylon membranes to the luminescent determination of benzo[a]pyrene at ultra-trace levels in water samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 613, p. 218-227, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.03.004>>.
- BORTOLATO S. A; ARANCIBIA, J. A; ESCANDAR, G. M. Chemometrics-Assisted Excitation-Emission Fluorescence Spectroscopy on Nylon Membranes. Simultaneous Determination of Benzo[a]pyrene and Dibenz[a,h]anthracene at Parts-Per-Trillion Levels in the Presence of the Remaining EPA PAH Priority Pollutants As Interferences. *Analytical Chemistry*, v. 80, n. 21, p. 8276-8286, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/ac801458a>>.
- BROWNE, M. A.; CRUMP, P.; NIVEN, S. J.; TEUTEN, E.; TONKIN, A.; GALLOWAY, T. S.; THOMPSON, R. C. Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 21, p. 9175–9179, 2011. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/es201811s>>.

BROWNE, M. A.; GALLOWAY, T. S.; THOMPSON, R. C. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environmental Science and Technology*, v.44, n. 9, p. 3404-3409, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/es903784e>>.

CAÑAS, A.; RITCHER, P.; ESCANDAR, G. M. Chemometrics-assisted excitation–emission fluorescence spectroscopy on nylon-attached rotating disks. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of interferences. *Analytica Chimica Acta*, v. 852, p.105-111, 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.040>>.

CARPENTER, E.J., SMITH, K.L. Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science*, v. 175, n. 4027, p. 1240- 1241, 1972. Disponível em<[10.1126/science.175.4027.1240](https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240)>.

CHOI H.; HARRISON R.; KOMULAINEN H.; DELGADO SABORIT J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, World Health Organization, Geneva, 2010. Disponível em <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138709/>>.

CLAESSENS M.; CAUWENBERGHE L. V.; VANDEGEHUCHTE M. B.; JANSSEN C. R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, ELSEVIER; v. 70, n. 1-2, p. 227–233, 2013. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>>.

COLE, M., LINDEQUE, P., HALSBAND, C., GALLOWAY, T., 2011. Microplastic as contaminants in the marine environment: a review. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, n.12, p.2588-2597, 2011. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>>.

COOPER D. A.; CORCORAN P. L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n. 5, p.650–654, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>>.

CRAWFORD, C; QUINN, B. **Microplastic Pollutants**.1ª ed. UK: Elsevier Science, 336 págs., 2016. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/C2015-0-04315-5>>.

DERRAIK, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, n. 9, p. 842-852, 2002. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)>.

ERIKSEN M.; LEBRETON L. C. M.; CARSON H. S.; THIEL M.; MOORE C. J.; BORERRO J. C.; GALGANI F.; RYAN P. G.; REISSER J. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS ONE*, v. 9, n.12, e111913, 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>>.

ESCANDAR, G. M; GÓMEZ, D. G; MANSILLA, A. E; MUÑOZ DE LA PEÑA, A; GOICOECHEA, H. C. Determination of carbamazepine in serum and pharmaceutical preparations using immobilization on a nylon support and fluorescence detection.

Analytica Chimica Acta, v. 506, p 161-170, 2004. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.014>>.

EUROPE, P. Plastics – the facts 2020: an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Plastics Europe – Association of Plastics Manufacturers, 2020. Disponível em <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>>.

FENDALL, L. S.; SEWALL, M. A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers.

Marine Pollution Bulletin, v. 58, n. 8, p. 1225-1228, 2009. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>>.

FISNER, Mara. Grânulos plásticos em praias arenosas: avaliação de um método amostral quantitativo e da contaminação química. 2012. Tese (Doutorado) — Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em <[https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21134/tde-28032013-112545/publico/MaraFisner\\_Tesevcorrigida.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21134/tde-28032013-112545/publico/MaraFisner_Tesevcorrigida.pdf)>.

FREITAS, A. C. P. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos por extração em disco rotatório, espectrofluorimetria e calibração de ordem superior. 2021. (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2019. Disponível em <[https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/22211/1/AnneCarolinePinheirodeFreitas\\_Dissert.pdf](https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/22211/1/AnneCarolinePinheirodeFreitas_Dissert.pdf)>.

FRIAS, J; SOBRAL, P; FERREIRA, A. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. Marine Pollution Bulletin, v. 60, n. 11, p. 1988-1992, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.030>>.

GARCÉS-ORDÓÑEZ, O; ESPINOSA, L; CARDOSO, R; CARDOZO, B; ANJOS, R. Plastic litter pollution along sandy beaches in the Caribbean and Pacific coast of Colombia. Environmental Pollution, v. 267, n. 115495, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115495>>.

GESAMP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. *Proceedings of the GESAMP International Workshop on plastic particles as a vector in transporting persistente, bio-accumulating and toxic substances in the oceans*. Paris: GESAMP, 68 p, 2010. (Reports & Studies, n. 82 – final pre-publication copy). Disponível em <<http://www.gesamp.org/publications/proceedings-of-the-gesamp-workshop-on-microplastic-particles>>.

GIORDANO A.; RICHTER P; AHUMADA, I. Determination of pesticides in river water using rotating disk sorptive extraction and gas chromatography–mass spectrometry. Talanta, v. 85, n. 5, p. 2425–2429, 2011. Disponível em <[doi:10.1016/j.talanta.2011.07.087](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.087)>.

GREGORY M. R. Plastic “scrubbers” in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Marine Pollution Bulletin*, v. 32, n. 12, p. 867-871, 1996. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00047-1)>.

HARITASH A. K.; KAUSHIK C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1–3, p. 1–15, 2009. Disponível em <[10.1016/j.jhazmat.2009.03.137](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137)>.

HIDALGO-RUZ, V; GUTOW, L; THOMPSON, R. C; THIEL, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*, ACS PUBLICATIONS, v. 46, n. 6, p. 3060-3075, 2012. Disponível em <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es2031505>>.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. (IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 920 PubMed, 2010. Disponível em <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21141735/>>.

INCA – Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. Ambiente, trabalho e câncer: aspectos epidemiológicos, toxicológicos e regulatórios, Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. INCA, 2021. Disponível em <<https://www.inca.gov.br/publicacoes/livros/ambiente-trabalho-e-cancer-aspectos-epidemiologicos-toxicologicos-e-regulatorios>>.

IVAR DO SUL, J. A.; SPENGLER, A.; COSTA, M. F. Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, n. 8, p. 1229-1244, 2009. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.05.004>>.

JAMBECK, J; GEYER, R; WILCOX, C; SIEGLER, T; PERRYMAN, M; ANDRADY, A; NARAYAN, R; LAVENDER LAW, K; 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, v. 347, n. 6223, p. 768-771, 2015. Disponível em <[10.1126/science.1260352](https://doi.org/10.1126/science.1260352)>.

JOHNSEN A. R.; WICK L. Y.; HARMS H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, v. 133, n. 1, p. 71-84, 2005. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>>.

LAIST, D. W. Impacts of marine debris: entanglement of marine life in marine debris including a comprehensive list of species with entanglement and ingestion records. In: *Marine Debris: Sources, Impacts, and Solutions*; COE, J. M.; ROGERS, D. B. (eds) *Marine Debris*. Springer Series on Environmental Management (SSEM). pp 99–140, 1997. Disponível em <[https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8486-1\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8486-1_10)>.

LESLIE, H. A.; VAN DER MEULEN, M. D.; KLEISSEN, F.; VETHAAK, A. D. Microplastic Litter in the Dutch Marine Environment Providing facts and analysis for Dutch policymakers concerned with marine microplastic litter. DELTARES, IVM Institute for Environmental Studies, 97 pgs, 2011 Disponível em <[https://www.researchgate.net/publication/280132786\\_Microplastic\\_Litter\\_in\\_the\\_Du](https://www.researchgate.net/publication/280132786_Microplastic_Litter_in_the_Du)>.

tch\_Marine\_Environment\_Providing\_facts\_and\_analysis\_for\_Dutch\_policymakers\_concerned\_with\_marine\_microplastic\_litter>.

LIMA, A. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas superficiais nos rios Piracicaba e Doce, Ipatinga-MG, utilizando a técnica de EFC-CLAE-DAD. Ouro Preto, 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008. Disponível em <[http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2181/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O\\_Determina%c3%a7%c3%a3oHidrocarbonetosPolic%c3%adcllicos.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2181/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O_Determina%c3%a7%c3%a3oHidrocarbonetosPolic%c3%adcllicos.pdf)>.

LUNDSTEDT, S.; HAGLUND, P.; OBERG, L. Simultaneous extraction and fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in soil using selective pressurized liquid extraction. *Analytical Chemistry*, 78, 9, 2993-3000, 2006. Disponível em <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac052178f>>.

MAGALHÃES, K; CARREIRA, R; FILHO, J; ROCHA, P; SANTANA, F; YOGUI, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. *Marine Pollution Bulletin*, v. 175, n. 113334, 2022. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113334>>.

OECD, *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, OECD Publishing, 2022. Disponível em <<https://doi.org/10.1787/de747aef-en>>.

PHILIP, J.M., ARAVIND, U.K., ARAVINDKUMAR, C.T. Emerging contaminants in Indian environmental matrices e a review. *Chemosphere*, v. 190, p. 307-326, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.120>>.

REDFORD, D. P.; TRULLI, H. K.; TRULLI, W. R. Sources of plastic pellets in the aquatic environment. In: COE, J. M.; ROGERS, D. B. (Ed.). *Marine Debris: sources, impacts, solutions*. New York: Springer-Verlag, p. 335-344, 1997.

REISSER J.; SHAW J.; WILCOX C.; HARDESTY B. D.; PROIETTI M.; THUMS M.; PATTIARATCHI, C. Marine plastic pollution in waters around Australia: characteristics, concentrations, and pathways. *PLoS ONE*, 2013, v. 8, n.11, e80466. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0080466>>.

RITCHER, P.; LEIVA, C.; CHOQUE, C.; GIORDANO, A.; SEPÚLVEDA, B. Rotating-disk sorptive extraction of nonylphenol from water samples. *Journal of Chromatography A*, v.1216, n. 49, p. 8598-8602, 2009. Disponível em <[598-8602. doi:10.1016/j.chroma.2009.10.044](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.044)>.

ROCHA, S.; NISHIO. Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Mananciais: evidências de risco à saúde no Município de São Paulo. *Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, InterfacEHS*, v.11, n. 1, p. 74-92, 2016. Disponível em <<http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/wp-content/uploads/2016/06/7.11.1.pdf>>.

ROCHMAN, C. M. The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment, Chapter 5. Marine Anthropogenic Litter. 117-140, 2015. Disponível em <[https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-16510-3\\_5.pdf](https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-16510-3_5.pdf)>.

RYAN, P.G.; MOORE, C.J.; VAN FRANEKER, J.A.; MOLONEY, C.L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. Philosophical Transactions of the Royal Society B 364, 1999-2012, 2009. Disponível em <<https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0207>>.

SENAL, M. M.; TREVISAN Marcelo M. Senal; Marcello G. Trevisan, I.; Ronei J. Poppill, PARAFAC: uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria. Química Nova, v. 28, n. 5, 2005. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500032>>.

SIQUEIRA, A. S. Metodologia analítica para determinação de hpas leves em águas e solos por extração em fase sólida com membrana de náilon, espectrofluorimetria e calibração de segunda ordem. 2019. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2019. Disponível em <<https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/16764/1/Arquivototal.pdf>>.

SKOOG, D.; WEST. D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SKOOG, D.; HOLLER, J.; NIEMAN, A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

SMILDE, A. K.; TAULER, R.; SAURINA, J.; BRO, R.; Calibration methods for complex second-order data. Analytica Chimica Acta, Vol. 398 p. 237-251, 1999. Disponível em <10.1016/s0003-2670(99)00374-8>.

SOUZA, T.; CHOUERI, P. Microplásticos associados a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: uma revisão sobre estado da arte e seus efeitos na biota. Anais do Encontro Nacional de Pós-Graduação – IX ENPG, vol. 4, n.1, p. 240-244, 2020. Disponível em <<https://periodicos.unisanta.br/index.php/ENPG/article/view/2582/1871>>.

TAGG, A. S.; IVAR DO SUL, J. A. Is this your glitter? An overlooked but potentially environmentally-valuable microplastic. Marine Pollution Bulletin, [s. l.], v. 146, p. 50-53, 2019. Disponível em <10.1016/j.marpolbul.2019.05.068>.

TANG, K. H. D. “Interactions of Microplastics With Persistent Organic Pollutants and the Ecotoxicological Effects: A Review”. Tropical Aquatic and Soil Pollution, v. 1, n. 1, p. 24-34, 2021. Disponível em <10.53623/tasp.v1i1.11>.

TEUTEN, E. L.; SAQUING, J. M.; KNAPPE, D. R. U.; BARLAZ, M. A.; JONSSON, S.; BJÖRN, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C.; GALLOWAY, T. S.; YAMASHITA, R.; OCHI, D.; WATANUKI, Y.; MOORE, C.; VIET, P. H.; TANA, T. S.;

PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; ZAKARIA, M. P.; AKKHAVONG, K.; OGATA, Y.; HIRAI, H.; IWASA, S.; MIZUKAWA, K.; HAGINO, Y.; IMAMURA, A.; SAHA, M.; TAKADA, H. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364, p. 2027–2045, 2009.

THOMPSON, R.C., OLSEN, Y., MITCHELL, R.P., DAVIS, A., ROWLAND, S.J., JOHN, A.W.G., MCGONIGLE, D., RUSSELL, A. E. Lost at sea: Where is all the plastic? *Science* 304, p. 838-838, 2004.

US EPA. United States Environmental Protection Agency Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Washington, DC: Office of Solid Waste, 2008. Disponível em: <<http://www.water.epa.gov>>.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Plastic pellets in the aquatic environment: sources and recommendations. Washington, DC: EPA, 1992. Final Report 842-B-92-010. Disponível em: <<http://www.water.epa.gov>>.

VOGEL, A.; JEFFERY; BASSETT; MENDHAM J.; DENNEY R. C. **Química Analítica Qualitativa**, 5ª edição, Ed. Mestre Jou, 1981.

WAGNER, S., GONDIKAS, A., NEUBAUER, E., HOFMANN, T., VON DER KAMMER, F, 2014. Spot the difference: engineered and natural nanoparticles in the environment release, behavior, and fate. *Angew. Chem.* V. 53, n. 46, p. 12398-12419. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/anie.201405050>>.

WU, B; ZHANG, Y; ZHANG, X; CHENG, S. Health risk from exposure of organic pollutants through drinking water consumption in Nanjing, China. *Bulletin Environmental Contamination Toxicological*, 84: 46-50, 2010. Disponível em <[10.1007/s00128-009-9900-8](https://doi.org/10.1007/s00128-009-9900-8)>.

ZITKO, V., HANLON, M. Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers. *Marine Pollution Bulletin*, v. 22, p. 41-42, 1991. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90444-W](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90444-W)>.