



# ANÁLISE DA SORÇÃO DE TRICLOSAN EM MICROPLÁSTICOS DE POLIETILENO TEREFALATO

Palavras-Chave: SORÇÃO, TRICLOSAN, MICROPLÁSTICOS, PET

Autoras:

GIOVANNA PFUTZENREUTER CARRIL [UNICAMP]

Prof.<sup>(a)</sup> Dr.<sup>(a)</sup> CASSIANA CAROLINA MONTAGNER (orientadora) [UNICAMP]

## INTRODUÇÃO:

O Triclosan (TCS) é um composto muito utilizado em fármacos, cosméticos e itens de higiene pessoal, como agente bactericida. Contudo, esse composto possui alta toxicidade para a vida aquática, com efeitos nocivos a longo prazo, além de poder causar irritação nos olhos e irritação na pele de humanos. Os produtos que contém TCS possuem, muitas vezes, microbeads (microesferas de plástico) ou então, são vendidos em recipientes de polietileno tereftalato (PET). Os microplásticos, por sua vez, são partículas plásticas com dimensões entre 1  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ , como as próprias microbeads ou ainda, formadas pela degradação de embalagens após o descarte. O esgoto é lançado diretamente nos corpos aquáticos, quando não há tratamento de esgoto, e, assim, aliado com a má gestão de resíduos sólidos, os plásticos descartados se tornam contaminantes onipresentes no ambiente. Logo, ainda em embalagens de produtos de higiene pessoal ou já no ambiente, o TCS pode ser adsorvido pelo plástico. Essa sorção depende de vários fatores que vão desde o tipo e forma do polímero, grau de degradação, característica físico-química do composto, e complexidade da matriz aquática (como presença de matéria orgânica, elevada força iônica etc.). Portanto, esse projeto fez uma primeira avaliação da capacidade de sorção do Triclosan em microplásticos de PET virgens e degradados em ensaios controlados de laboratório, com água ultrapura, de rio, e de mar, empregando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de arranjo de

diodos (HPLC-DAD) para a quantificação do Triclosan.

## METODOLOGIA:

### 1) Quantificação do Triclosan por HPLC-DAD

A quantificação do Triclosan foi feita por HPCL-DAD em 282 nm em um cromatógrafo a líquido Shimadzu, modelo SCL10AVP equipado com uma coluna Agilent Eclipse XDB-C18 de 4,6 mm de diâmetro interno, de 150 mm de comprimento e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, acoplado com detector de ultravioleta por arranjo de diodos modelo SPD- M10VP, Shimadzu. Foi realizado o desenvolvimento do método analítico e a fase móvel empregada foi constituída de 85% de metanol grau HPLC e 15% de água ultrapura em uma corrida isocrática de 7 minutos, a uma vazão de 0,8 ml/min. O volume de injeção foi de 100  $\mu\text{L}$ . Para a curva de calibração, foram analisadas triplicatas de 5 soluções de concentrações de 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Triclosan.

### 2) Obtenção dos microplásticos de PET virgens e degradados

Os microplásticos de PET (Rhodia-Ster CS260) foram obtidos através de moagem dos pellets em moinho de café Cadence MDR 302, seguida de peneiração em peneira de aço inox de poro de 500 e de 106  $\mu\text{m}$ . Logo, foi coletada a fração que passou pela peneira de 500  $\mu\text{m}$  e ficou retida na peneira de 106  $\mu\text{m}$ .

A partir desses microplásticos virgens, foi realizada a degradação em câmara de luz UV-C (lâmpada Osram Puritech HNS L, 18W). A degradação foi acompanhada através das alterações estruturais nos espectros de infravermelho (DE AMARAL et al., 2009) utilizando um ATR FTIR (Agilent Cary 630). Isso porque, após a degradação, é possível analisar estiramentos da banda de carbonila e CH<sub>2</sub> e medi-los pelo índice de carbonila (IC – carbonyl index) (DA ROCHA et al., 2019).

### 3) Ensaios de Sorção

Foram pesados 20 mg de microplástico em balança analítica diretamente em tubo de vidro com tampa de PTFE, e, em seguida, foram adicionados 4 mL de uma solução contendo TCS na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em água ultrapura (Merck Synergy UV), água de rio e água de mar. A água de rio foi coletada no Ribeirão das Anhumas e a de mar no litoral de São Paulo, utilizando balde de alumínio, e, depois, armazenada em frasco de vidro âmbar com capacidade de 1 L previamente descontaminado.

Os tubos de vidro foram colocados em agitador Marconi do tipo Roto Torque MA 161 a 40 rpm, e foram avaliados diferentes tempos de contato, sendo eles 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1 hora e 2 horas. Essa etapa teve como objetivo determinar o tempo de equilíbrio de sorção (experimento cinético).

A cada tempo, os tubos foram retirados da agitação e a solução passou por um filtro de seringa de PTFE 0,22 µm, descartando os primeiros 2 mL para saturação do filtro. Em seguida, a solução filtrada foi diluída 10x em uma proporção de 1 água:1 metanol, e encaminhada para a determinação de TCS por HPLC-DAD.

Para tratamento de dados, a capacidade de sorção, em µg g<sup>-1</sup>, foi calculada através da equação  $qt = \frac{V}{m}(Ca_0 - C)$ , na qual V é volume de solução adicionada ao tubo, m a massa de MP, Ca<sub>0</sub> a concentração inicial da solução e C é a concentração no tempo t (LIMOUSIN, G. et al., 2007).

### 4) Tratamento estatístico dos dados

Um tratamento estatístico empregando ANOVA será usado para comparar os resultados obtidos nos 6 experimentos, a fim de discutir se houve diferenças significativas na capacidade de sorção do Triclosan pelo microplásticos de

PET em estágio de degradação (virgem e degradado) e nos três tipos de amostras (água ultrapura, água de rio e água de mar).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O tempo de retenção do TCS foi de 4,5 minutos, como indica a Figura 1. As análises ocorreram em um comprimento de onda de 282 nm.

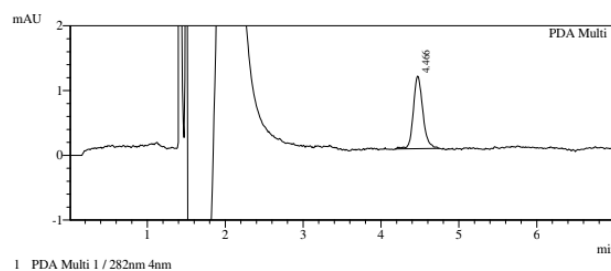


Figura 1 - Cromatograma da solução de 100 µg L<sup>-1</sup> de TCS em água ultrapura e MeOH.

A curva analítica para o TCS em água ultrapura está apresentada na Figura 2. Foi adquirido um R<sup>2</sup> de 0,9943. Calculou-se o limite de detecção (LD) através de  $LD = 3,3 \times \frac{s}{S}$ , na qual s é estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e S é o ou coeficiente angular da curva analítica, e foi obtido um valor de 7 µg L<sup>-1</sup>. O limite de quantificação (LQ), a menor concentração quantificável do padrão, foi de 10 µg L<sup>-1</sup>.

Encontrou-se um RSD da injeção para as amostras de água ultrapura, água de rio e água de mar de, respectivamente, 0,44%, 0,8% e 0,71%.

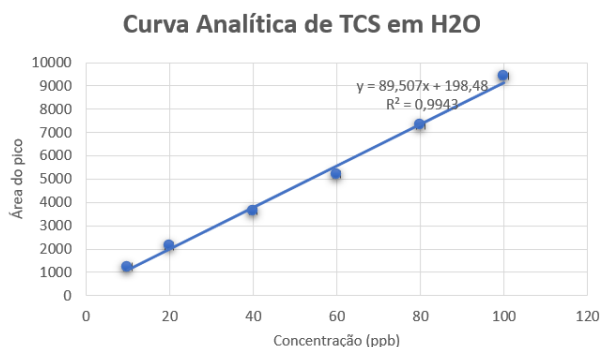


Figura 2 - Curva Analítica de TCS em água ultrapura.

Utilizando o filtro de PVDF (fluoreto de polivinilideno), as soluções diluídas de TCS em água ultrapura com concentrações esperadas de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentaram valores menores que o limite de detecção ( $7 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Logo, duas hipóteses levantadas para a perda do TCS foram (i) o TCS poderia ter sorvido no vidro do tubo de ensaio ou (ii) o TCS ficou retido no filtro. Para testar estas hipóteses, uma solução de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foi analisada por HPLC-DAD em 4 situações: (i) sem filtrar, (ii) após filtração com filtros de Nylon, (iii) de PVDF e (iv) de PTFE (politetrafluoretileno). Através do gráfico expresso na Figura 3, o qual indica a % de recuperação em diferentes filtros, pode-se concluir que há retenção do composto na etapa de filtração, devido aos dados obtidos para a recuperação (50% em PTFE, 27% de Nylon e 2% de PVDF).

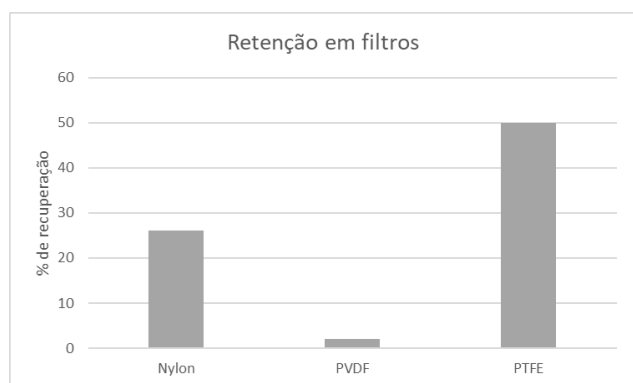


Figura 3 – Gráfico da retenção de TCS em diferentes filtros.

Ademais, foi possível concluir que o filtro com qual havia menor interação do TCS era o de PTFE. Contudo, ainda havia perda significativa do composto (~50%). Para solucionar este problema e otimizar a porcentagem de recuperação, optou-se por trabalhar com o filtro pré-saturado. Assim, se fez necessário filtrar 2 ml de amostra e descartar, para que os sítios ativos do filtro fossem preenchidos, e então usar os 1,5 mL restantes para a análise. Após a saturação do filtro, foi obtida uma recuperação de aproximadamente 90%.

Notou-se também que houve retenção do composto no frasco eppendorf usado para a diluição da amostra. Logo, realizou-se um teste de armazenamento de uma solução de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de TCS, por 22 horas, em dois recipientes: um vial âmbar e um eppendorf (feito de polipropileno - PP). A recuperação obtida neste teste está indicada na Figura 4. Portanto, a partir destes resultados, optamos por utilizar

apenas vial âmbar para armazenar as amostras.

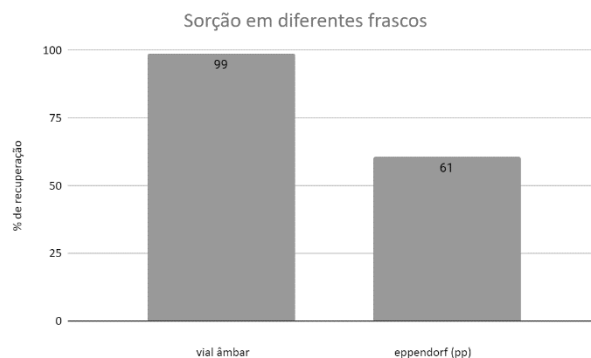


Figura 4 – Gráfico da % de recuperação do TCS ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) em vial âmbar e eppendorf de PP.

As curvas cinéticas para a sorção de TCS em PET virgem em água ultrapura (Figura 5), em água de rio (Figura 6) e em água de mar (Figura 7) estão mostradas a seguir.

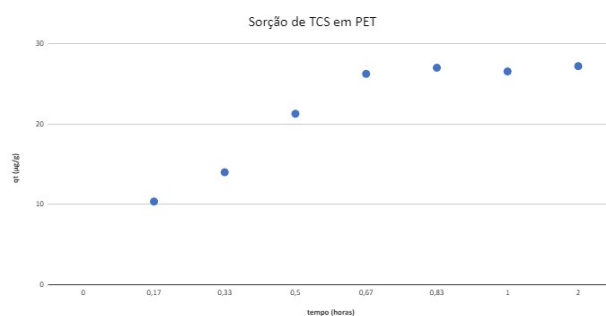


Figura 5 - Curva cinética da solução de TCS com MP de PET virgem em água ultrapura.

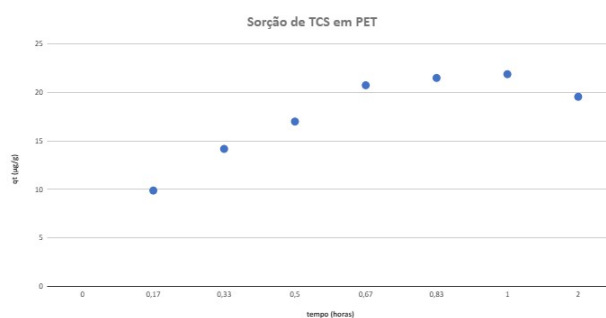


Figura 6 - Curva cinética da solução de TCS com MP de PET virgem em água de rio.

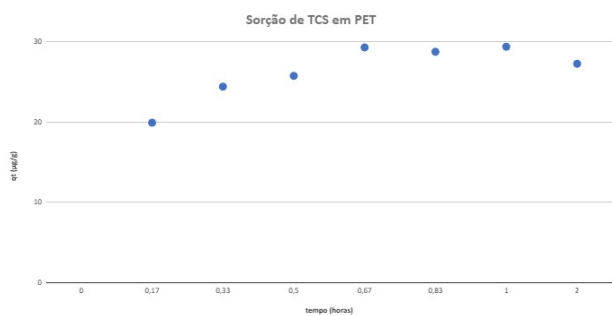


Figura 7 - Curva cinética da solução de TCS com MP de PET virgem em água de mar.

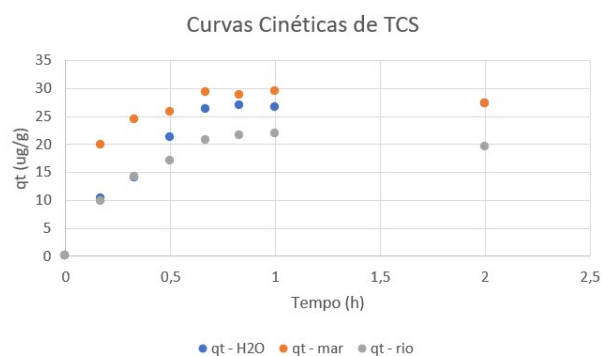


Figura 8 - Sobreposição das curvas cinéticas nas três matrizes diferentes.

Com estes resultados, pode-se sobrepor as curvas cinéticas em diferentes matrizes (Figura 8) e, assim, comparar a sorção de TCS nestas três matrizes, a fim de analisar seu comportamento.

Ao analisar as curvas cinéticas, concluiu-se que o tempo de equilíbrio da sorção de TCS em microplásticos de PET virgem foi de 40 minutos. Logo, calculou-se a eficiência de sorção (%) através da razão entre a quantidade de TCS sorvido no tempo  $t$  (tempo de equilíbrio - 40 minutos) e a concentração inicial. No tempo de equilíbrio (40 minutos), foi encontrada uma eficiência de sorção de 32,4% para água ultrapura, 29,6% para água de mar e 26,1% para água de rio. Portanto, em água ultrapura, uma matriz menos complexa, foi obtida a maior eficiência de sorção, enquanto em água de rio, matriz mais complexa, há menor eficiência de sorção quando comparada a água de mar e água ultrapura. Segundo Dias et al. (2023), pode haver diminuição na solubilidade de compostos orgânicos quando estão presentes em solução, devido à presença de íons de sal, que permite mais interações com a superfície do microplástico e o contaminante. Dessa maneira, os dados obtidos nesta pesquisa se fazem coerentes com a literatura.

Entretanto, não foram encontrados artigos correspondentes na literatura utilizando a base de dados do Google Scholar e no Web of Science com as palavras chaves Sorção, Triclosan, Microplásticos, PET. Logo, entende-se que este trabalho é pioneiro, já que não foi realizada, até os dias atuais, nenhuma pesquisa a fim de quantificar a sorção de TCS em MPs de PET utilizando três matrizes distintas de água, além da análise da diferença na sorção deste composto em MPs virgens e degradados.

Chen et al. (2021) avaliou a sorção de TCS em PE e obteve um  $qt$  (quantidade de composto que sorveu por massa de MP) de  $600 \mu\text{g g}^{-1}$  em 0,5 horas, num experimento que utilizou 80 mg de MP de polietileno (PE) e 20 mL de solução de TCS, com concentração entre 1,8 a  $11 \text{ mg L}^{-1}$ . Ainda, o tamanho do MP de PE foi de  $225 \pm 41 \mu\text{m}$ . Para fins de comparação, neste projeto, o experimento foi realizado com 4 mL de solução de TCS a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , e foi obtido um  $qt$  de  $21,3 \mu\text{g g}^{-1}$  em 0,5 horas utilizando MPs de PET entre 106 e  $500 \mu\text{m}$ . A diferença entre os  $qts$  pode estar relacionado às diferenças experimentais, como a massa de MP, volume de solução, concentração de TCS e tamanho de partícula do PE. Apesar desses fatores, entende-se que há maior sorção em MPs de PE do que em MPs de PET, devido ao maior  $qt$ .

Verdú et al. (2021), de maneira semelhante, analisou a sorção de TCS em diversos MPs, através de um experimento que utilizou uma solução contendo  $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$  do composto. Neste estudo, concluiu-se que houve maior sorção de TCS em PA (poliamida), seguido de POM (poliacetal), PEBD (polietileno de baixa densidade), PS (poliestireno), PET, PP (polipropileno), e, por último, PLA (ácido polilático). Assim, entende-se que a sorção de

TCS em PET é relativamente pequena, quando comparada a outros plásticos.

## CONCLUSÕES:

Foi desenvolvido um método para quantificação de TCS através de cromatografia líquida, em HPLC-DAD. Neste, obteve-se linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão adequadas para o estudo de sorção.

Concluiu-se, também, que há retenção de Triclosan em todos os filtros utilizados: o filtro de PTFE é o que mostrou menor interação com o TCS, seguido pelo filtro de Nylon, e PVDF. Ainda, notou-se que o TCS sorveu no eppendorf (PP), recipiente no qual ficava armazenado para diluição da amostra, e este problema foi resolvido através da substituição do eppendorf por vial âmbar, no qual não há sorção do composto.

Ademais, a eficiência de sorção, em 40 minutos (tempo de equilíbrio), foi maior em água ultrapura (32,4%), seguida por água de mar (29,6%) e, por último, água de rio (26,1% - uma matriz considerada mais complexa, dificultando a sorção).

Como próximas etapas para conclusão do projeto, serão realizadas as curvas cinéticas utilizando MPs de PET degradados nas três matrizes, a fim de comparar se há diferença na sorção do composto em MPs virgens e MPs degradados.

## BIBLIOGRAFIA

CHEN, Xian *et al.* Comparison of adsorption and desorption of triclosan between microplastics and soil particles. *Chemosphere*, [s. l.], 2021.

DA ROCHA, Daniela; OLIVATTO, Gláucia; MONTAGNER, Cassiana. Caracterização da degradação dos termoplásticos polietileno e polipropileno. XXVII Congresso de Iniciação Científica Unicamp, [S. l.], p. 1-1, 16 out. 2019.

Disponível em:  
<https://econtents.bc.unicamp.br/eventos/index.php/pibic/article/view/2172/2228>.

DE AMARAL, Fernando; MAZUR, Luciana; LOPES, Roseany; PEZZIN, Ana; SCHNEIDER, Andréa. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS OXIDEGRADÁVEIS EXPOSTAS AO ENVELHECIMENTO ACELERADO. X, [s. l.], Outubro 2009. Disponível em:  
<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/463.pdf>.

DIAS, Mariana; BATISTA, Patrick; DUCATI, Lucas; MONTAGNER, Cassiana. Insights into sorption and molecular transport of atrazine, testosterone, and progesterone onto polyamide microplastics in different aquatic matrices. *Chemosphere*, [s. l.], 2023.

LIMOUSIN, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 2007. 249-275.

LI, Jia *et al.* Adsorption of antibiotics on microplastics. *ELSEVIER*, [s. l.], 2018

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 5564, Triclosan.  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triclosan>.

VERDÚ, Irene; GONZALEZ-PLEITER, Miguel; LEGANES, Francisco; ROSAL, Roberto; FERNANDEZ-PIÑAS, Francisca. Microplastics can act as vector of the biocide triclosan exerting damage to freshwater microalgae. *Chemosphere*, [s. l.], 2021.