



AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO LIXIVIADO DE MICROPLÁSTICOS VIRGENS E FOTODEGRADADOS PARA O MICROCRUSTÁCEO *NITOKRA* SP (CRUSTACEA, COPEPODA, HARPACTICOIDA)

ALINE PEDROSO GUTERRES; SANYE SOROLDONI GUIMARÃES GOES; GRASIELA LOPES LEÃES PINHO

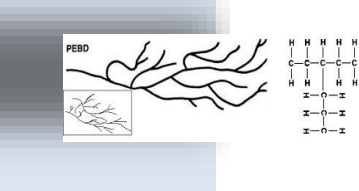
RESUMO

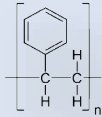
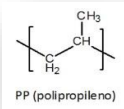
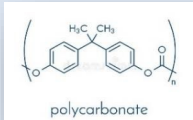
Na presente resenha foi avaliada a toxicidade do lixiviado de microplásticos (MPs) virgens e fotodegradados oriundos dos *pellets* de polietileno de baixa densidade (PEBD) e policarbonato (PC) para o microcrustáceo eurialino *Nitokra sp.* Os MPs foram expostos em laboratório a seco à radiação UV por um período de 8h, e após, foram agitados por 7 dias em solução aquosa para a preparação dos lixiviados a serem usados nos testes de toxicidade aguda. Desse modo, após realização dos experimentos, foi observado que o lixiviado dos MPs de PEBD virgem não apresentou toxicidade aguda, apresentando uma porcentagem de sobrevivência de $90 \pm 10\%$, não apresentando diferença significativa em relação ao controle. Já o lixiviado dos MPs de PC virgem foi tóxico, uma vez que apresentou uma porcentagem de sobrevivência de $76,6\% \pm 5,7\%$, sendo significativamente diferente do controle. Quando avaliamos os lixiviados dos MPs degradados, observamos que a fotodegradação intensificou a toxicidade aguda dos MPs de PEBD significativamente, levando a uma redução de 40% na sobrevivência dos organismos quando comparados com os MPs virgens. Já para o lixiviado dos MPs de PC degradados, apesar de uma diminuição de 10% na média da porcentagem de sobrevivência quando comparado ao PC virgem, a diferença não foi estatisticamente significativa. Portanto, com os testes realizados podemos observar que *pellets* de PEBD e PC podem causar riscos aos organismos aquáticos e o processo de fotodegradação potencializa a toxicidade desses materiais, sendo para o PEBD mais significativa.

Palavras-chave: ecotoxicologia; *pellets*; polietileno; policarbonato e radiação ultravioleta.

1 INTRODUÇÃO

Figura 1: Nomenclatura e fórmula química dos polímeros.

Polímeros	Sigla	Fórmula Química
Polietileno de Baixa Densidade	PEBD	
Polietileno Tereftalato	PET	

Poliestireno	PS	
Polipropileno	PP	
Polietileno de Alta Densidade	PEAD	
Policloreto de Vinila	PVC	
Policarbonato	PC	

Fonte: Próprio autor.

A maior parte dos resíduos sólidos gerados pela população são produtos compostos por plásticos, os quais estão presentes nas atividades antropogênicas que aumentam cada vez mais no planeta Terra e a produção de resíduos plásticos (Godecke; Naime; Figueiredo, 2012). Os plásticos são materiais formados por polímeros orgânicos sintéticos cujas moléculas maiores são compostas pela união de moléculas menores denominadas monômeros. Existem diversos tipos de plásticos, tais como: polietileno de baixa e alta densidade (PEBD, PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), policarbonato (PC) e o polietileno tereftalato (PET). A figura 1 apresenta a fórmula química dos plásticos acima citados. Os tipos de plásticos mais encontrados no ambiente marinho de acordo com (Martins *et al* 2023), são: PEBD com 19%, PET 14%, PS 13%, PP 5%, PEAD 2%, PVC 1% e PC 1%.

Dentre estes, podemos destacar o polietileno (PE), que apresenta uma excessiva resistência à umidade e aos ataques de muitas substâncias químicas, podendo ser aplicado em embalagens e utensílios domésticos (Yao; Seong; Jang,2022). O policarbonato (PC), por sua vez, proporciona uma transparência e resistência, com uma semelhança de vidro, sendo mais resistente ao impacto, podendo ser sobreposto em janelas de segurança e lentes de óculos (Vargas *et al* 2018). Os plásticos podem ser encontrados no ambiente em diversos tamanhos,

como por exemplo, os microplásticos (MPs) que são considerados uma classe de preocupação emergente medindo de 1 μm a 5 mm (Montangner; Olivatto; Rocha, 2018), com isso, os microplásticos podem ser divididos em dois tipos, onde os primários são produzidos já na escala micro, sendo inseridos, por exemplo, em cosméticos e fabricados pelas indústrias petroquímicas na forma de *pellets*, os quais são manufaturados em formas variadas desde esféricas até cilíndricas e apresentam colorações diversas (Muñoz et al 2018).

Durante o transporte desses materiais podem ocorrer perdas tanto no deslocamento terrestre quanto no transporte marinho, levando a observação da sua presença em áreas costeiras, como ressaltado na Figura 2.

Figura 2: Pellets do terminal da Praia do Cassino – RS



Fonte: Cedida pela COLIXO – FURG

Os MPs secundários, por sua vez, são resultados da fragmentação de plásticos maiores (macroplásticos e mesoplásticos) presentes no ambiente (Muñoz et al 2018).

No ambiente aquático, os microplásticos são degradados, segundo os autores Li; Li; Ma; Mil; Sun; Tang, (2021), o que resulta na alteração de propriedades úteis do material polimérico, tais como: aumento da porosidade, densidade, e permeabilidade, as quais deixam os MPs frágeis facilitando a fragmentação em partículas ainda menores. Os principais mecanismos de degradação são: biológica, mecânica, foto – oxidativa e térmica, sendo induzido pelo ozônio e hidrólise (Futter; Oliveira; Ribeiro; Rocha; Sá, 2018). De acordo com os responsáveis Gewert; Maclead; Plassmann, (2015), a degradação ocorre geralmente por uma rota abiótica, sendo iniciada termicamente, por hidrólise, ou pela radiação ultravioleta (UV), conhecida como fotodegradação.

Conforme os autores (Rabello & White, 1997) a fotodegradação de resíduos plásticos envolve a absorção da radiação ultravioleta (UV), devido à presença de grupos cromóforos na superfície dos polímeros, induzindo assim reações oxidativas e processos auto catalíticos, ocasionando mudanças nas propriedades dos polímeros, tais como uma redução na sua massa molecular e mudança na sua estrutura química (Figura 3). Durante a fotodegradação, ocorre a formação de subprodutos sendo para o PEBD os ácidos carboxílicos alifáticos, álcool, aldeídos e as cetonas (Futter; Oliveira; Ribeiro; Rocha; Sá, 2018).

Figura 3: Rotas de reações durante a fotodegradação do polietileno de baixa densidade (PEBD)



Fonte: Adaptado de Silva (2021).

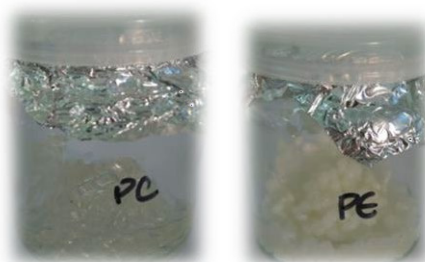
Nesse contexto, os testes de toxicidade são realizados com o intuito de avaliar os efeitos variáveis de substâncias em um organismo-teste. Estes organismos são geralmente utilizados em experimentos de laboratório, tendo como base a exposição de organismos testes em condições distintas, visando apresentar efeitos letais ou subletais (Correa; Gehlen; Jahno; Pannizon; Sobral, 2020). Foi usado como organismo – teste o *Nitokra* sp, o qual participa do Reino Animalia, Filo Arthropoda, Subfilo Crustácea, Classe Maxillopoda, Subclasse copepoda, Ordem harpacticoida, Gênero *Nitokra* (Dornfeld *et al* 2006). Este copépodo é um invertebrado estuarino epibentônico, com aproximadamente 5 mm de comprimento e que serve de alimento para alguns animais marinhos como peixes e crustáceos.

Em vista disso, este presente trabalho tem como objetivo avaliar a toxicidade do lixiviado de MPs (*pellets*), compostos por dois diferentes polímeros (PEBD e PC), virgens e fotodegradados, para o microcrustáceo *Nitokra* sp.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dois tipos de *pellets* virgens a base de polietileno de baixa densidade (PEBD) e policarbonato (PC) (figura 4), de 5 mm de diâmetro, foram expostos em laboratório a seco à radiação UV, através de um equipamento de radiação UV com uma lâmpada policromática de 400W, havendo variações de picos de intensidade na faixa UV entre (~50.000 e 150.000 a.u).

Figura 4: Da esquerda para a direita, pellets de policarbonato (PC) e de polietileno (PE).

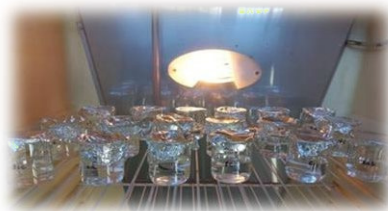


Fonte: Próprio autor.

O cultivo dos organismos foi realizado no Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática (CONECO) do IO-FURG. Os organismos foram

colocados em Erlenmeyer de 1 L, contendo água do cultivo preparada com água ultrapura (Milli Q) com adição de sal marinho artificial (Veromar), numa salinidade de 17 ± 1 (refratômetro portátil). Ao longo do experimento foi realizado o teste de sensibilidade, o qual é muito importante fazer antes da avaliação toxicológica principal para compreender a sensibilidade do cultivo frente a uma substância conhecida. Foi utilizada a substância Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) nas seguintes concentrações: 4, 6, 8, 10 e 12 mg L⁻¹, além do controle (água do cultivo) conforme a figura 5, abaixo.

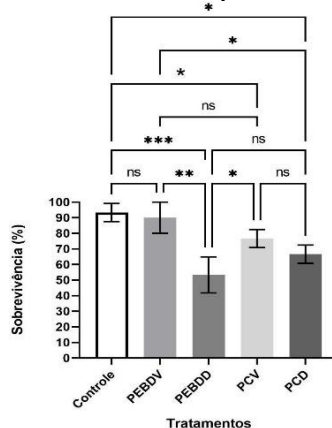
Figura 5: Teste de sensibilidade ao reagente Dodecil Sulfato de Sódio (DSS).



Fonte: Próprio autor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 6: Porcentagens média ($\pm$ desvio padrão) da sobrevivência para a exposição aguda do microcrustáceo *Nitokra* sp ao lixiviado dos microplásticos de polietileno de baixa densidade virgens e degradados (PEBDV, PEBDD) e polycarbonato virgens e degradados (PCV, PCD). N=30 organismos. As letras e símbolos indicam o resultado estatístico entre os tratamentos, sendo: ns: não significativo, *: $p = 0,03$ a $0,01$, ** $p = 0,0019$, *** $p = 0,0010$.



Fonte: Próprio autor.

No teste de sensibilidade com DSS obteve-se uma CL50 de, 6,86 mg L⁻¹ com intervalo de confiança (IC) entre 4,97 e 7,70 mg L⁻¹. A figura 6 apresenta os resultados obtidos em porcentagem média de sobrevivência ($\pm$ desvio padrão) para a exposição aguda do *Nitokra* sp ao lixiviado dos microplásticos (MPs) polietileno de baixa densidade (PEBD) e polycarbonato (PC), virgens e degradados. Os tratamentos apresentaram as seguintes taxas de sobrevivência média $\pm$ desvio padrão: Controle: $93,3 \pm 5,8\%$; (PEBDV): $90 \pm 10\%$; (PEBDD): $53,3 \pm 11,5\%$; (PCV): $76,6 \pm 5,7\%$; (PCD): $66,6 \pm 5,7\%$. Observa-se que a porcentagem de sobrevivência do Controle está dentro do estipulado como aceitável ($\geq 90\%$)³². Os resultados mostraram que o lixiviado dos MPs de PEBDV não apresentou diferença significativa para o controle ($p = 0,9855$). Já o lixiviado dos MPs de PCV foi tóxico, uma vez que apresentou diferença significativa para o controle ($p = 0,0160$).

Em relação à toxicidade dos MPs virgens para o *Nitokra* sp, apenas o polycarbonato virgem (PCV) apresentou toxicidade aguda. Em relação aos lixiviados dos MPs fotodegradados, o polietileno de baixa densidade degradado e o polycarbonato degradado (PEBDD e PCD), foram ambos tóxicos para o microcrustáceo. A toxicidade aguda do lixiviado dos MPs de PC virgens pode ser devido a liberação de aditivos ligados de forma covalente com a matriz polimérica, o que facilitaria sua liberação durante o processo de formação do lixiviado. Alguns aditivos que podem estar presentes no PC são os pigmentos, aditivos antichamas e antioxidantes (Soroldoni; Abreu; Castro; Duarte; Pinho, 2017). Já a toxicidade do lixiviado de PC fotodegradados pode ser somada o processo de formação de compostos, tais como: carbonato de difenil, fenilsalicilato e éter dimetílico de bisfenolA (Ziajahromi; Kumar; Neale; Leusch, 2019). Em relação à toxicidade aguda do lixiviado dos MPs do PEBD degradados, ela pode ter sido ocasionada tanto devido à formação de compostos resultantes da fotodegradação do polímero, tais como: ácidos carboxílicos, cetonas e lactonas (Gewert; Macleod; Breitholtz, 2021), quanto pela presença de aditivos PEBD descritos na literatura, tais como: aditivos fenólicos (antioxidantes primários) e os fofitos como antioxidantes secundários (Gewert; Macleod; Breitholtz, 2021).

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho, avaliou a toxicidade aguda do lixiviado dos microplásticos (MPs, *pellets*) virgens e fotodegradados dos polímeros polietileno de baixa densidade (PEBD) e polycarbonato (PC) para o *Nitokra* sp. A partir dos resultados pode-se concluir que o lixiviado dos MPs de PC virgens foi tóxico para o microcrustáceo. Por outro lado, os lixiviados dos MPs de PEBD e PC fotodegradados intensificaram a toxicidade das partículas quando comparados aos MPs virgens, sendo esse incremento mais significativo para o PEBD.

REFERÊNCIAS

- GODECKE M.V, NAIME R.H, FIGUEIREDO J.A.S. O consumismo e a geração de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil. REV. ELET EM GEST EDUC TEC AMB, 2012;8: 1700 – 1712.
- MARTINS J. 14 tipos de plásticos que acabam nos oceanos – be the story 2023. <https://www.be-the-story.com/pt/plastico/14-tipos-de-plastico-que-acabam-nos-oceanos/> - Accessed Fevereiro 8, 2023.
- YAO Z, SEONG HJ, JANG YS. Environmental toxicity and decomposition of polyethylene. ECOTOX ENVIRON SAFE, 2022; 242: 113933.
- AGUIRRE - VARGAS F. *Thermoset Coatings*. IN: THERM ELS, 2018; 369-400 p.
- ROCHA DAVF, OLIVATTO GP, MONTANGNER CC. Caracterização da degradação dos termoplásticos polietileno e polipropileno. REV QUÍM, 2018; 10: 1968 – 1989.
- MUÑOZ NM. Adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes marinos; Tesis de Maestra, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, Cidade do México, 2018; 84 p.
- LI Y, SUN Y, LI J, TANG R, MIL Y, MA X. Research on the Influence of Microplastics on Marine Life. EARTH ENV SCI T R SO, 2021; 631.
- SÁLC, OLIVEIRA M, RIBEIRO F, ROCHA TL, FUTTER MN. Studies of the effects of

microplastics on aquatic organisms: What focus our efforts in the future? SCI TOTAL ENVIRON, 2018; 645: 1029 – 1039.

GEWERT B, PLASSMANN MM, MACLEOD M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. ENVIRON SCI PROC IMP, 2015; 17: 1513–1521.

RABELLO MS, WHITE JR. Fotodegradação do Polipropileno. Um processo Essencialmente Heterogêneo. POLÍMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA, abril/junho, 1997; 47-57.

PANNIZON J, CORREA M.Z, GEHLEN G, SOBRAL P, JAHNO, V.D. Microplásticos e efeitos ecotoxicológicos: uma abordagem crítica. SEM DE PÓS-GRAD. FEEVALE. 2020; v.13.

DORNFELD CB. Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP); DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO, São Paulo, 2006. 27 p.

SOROLDONI S, ABREU F, CASTRO IB, DUARTE FA, PINHO GLL Are antifouling paint particles a continuous source of toxic chemicals to the marine environment? J HAZARD MATER, 2017; 330: 76-82.

ZIAJAHROMI S, KUMAR A, NEALE PA, LEUSCH FDL. Effects of polyethylene microplastics on the acute toxicity of a Synthetic pyrethroid to midge larvae (*Chironomus tepperi*) in synthetic and river water. SCI TOTAL ENVIRON, 2019; 671: 971 – 975.

GEWERT B, MACLEOD M, BREITHOLTZ M. Variability in Toxicity of Plastic Leachates as a Function of weathering and Polymer Type: A screening study with the Copepod *Nitocra spinipes*. BIOL BULL, 2021; 240: 191 – 199.