

## Metodologia de Separação e Identificação de Microplásticos em Águas dos Canais de Santos e Análise por Ativação Neutrônica para Identificação de Contaminantes

V. P. Ravaneli<sup>1a</sup>, J. L. dos Santos<sup>1b</sup>, P. S. C. da Silva<sup>1c</sup>, D. F. Parra<sup>1d</sup>

<sup>a</sup>*vih.rav@usp.br*

<sup>b</sup>*jlsantos2011@gmail.com*

<sup>c</sup>*pscsilva@usp.br*

<sup>d</sup>*dfparra@ipen.br*

<sup>1</sup>*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP*

### 1. Introdução

Atualmente, os plásticos são os materiais mais utilizados e versáteis da modernidade e, inevitavelmente, a produção global aumenta a cada ano para atender à crescente demanda por esses materiais [1, 2]. Em 2022, a produção global de plásticos atingiu 400,3 milhões de toneladas (Mt), e os maiores produtores mundiais foram China, outros países da Ásia, América do Norte e Europa (Fig. 1) [1, 2].

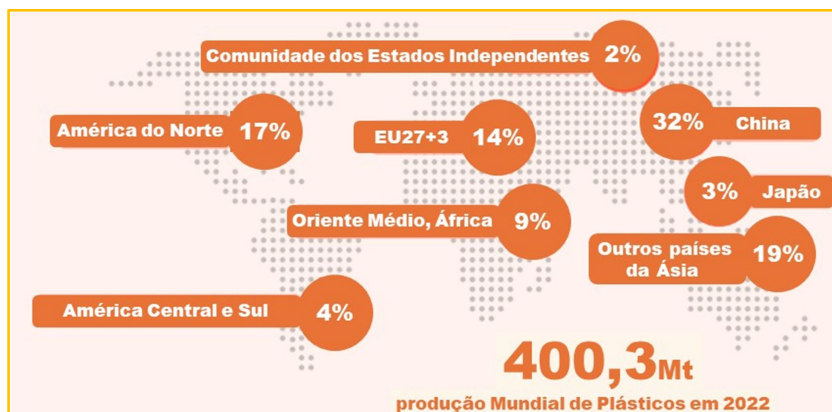


Figura 1: Produção global de plásticos em 2022 [3]

Os plásticos mais consumidos no mundo são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), com uma produção mundial de aproximadamente 13% e 19%, respectivamente, e a indústria de embalagens é de longe a maior consumidora desses materiais [1].

Estima-se que 8.300 Mt de plástico virgem foram produzidos até o momento. Até 2015, foram gerados aproximadamente 6.300 Mt de resíduos plásticos, dos quais cerca de 9% foram reciclados, 12% foram incinerados e 79% foram acumulados em aterros ou no ambiente natural. Se as atuais tendências de produção e gestão de resíduos se mantiverem, cerca de 12.000 Mt de resíduos plásticos estarão em aterros ou no ambiente natural até 2050 [2].

Recentemente, atenção considerável tem sido dada à distribuição de micropartículas plásticas dimensionadas em matrizes ambientais, os chamados microplásticos (MPs) – fragmentos que possuem

tamanho menor que 5 mm.

Os MPs são categorizados em dois tipos, primários e secundários, com base na sua origem. MPs primários são partículas já produzidas na faixa de tamanho micrométrico para fins específicos como, por exemplo, abrasivos industriais para jato de areia, microesferas para formulação de cosméticos e produtos de higiene pessoal (sabonetes corporais, faciais e pasta de dente) e os *pellets* que são usados como precursores de produtos plásticos manufaturados. Já os MPs secundários são derivados da degradação de plásticos maiores por intempéries (radiação UV, presença de oxigênio, mudanças de temperatura, umidade, ação das ondas e contato com contaminantes e micro-organismos) [3].

A preocupação com os possíveis efeitos que os MPs provocam nas matrizes ambientais tem aumentado, desde a sua descoberta. Vários estudos mostram que os MPs possuem a capacidade de adsorção de poluentes, como os poluentes orgânicos persistentes (POP's) e metais [4-7]. Na cadeia alimentar os MPs são erroneamente identificados como alimento por organismos vivos que não conseguem distingui-los e são ingeridos como, por exemplo, as tartarugas marinhas que podem confundir uma sacola de polietileno com água-viva, fonte primária de sua alimentação [5]. Além disso, alguns aditivos presentes na sua constituição apresentam toxicidade aguda e propriedades carcinogênicas vindo a causar danos ao sistema endócrino da fauna [8] e por consequência risco de bioacumulação e biomagnificação a cada nível da cadeia alimentar [7].

E assim vários materiais plásticos que trouxeram inúmeras facilidades à vida moderna tornou-se fonte de um enorme problema ambiental para a biota, uma vez que a durabilidade destes materiais está associada a altos riscos potenciais para organismos aquáticos e saúde humana [4, 9].

Este trabalho tem como objetivo identificar possíveis contaminantes em amostras de MPs utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica em amostras de água dos canais de Santos.

## 2. Metodologia

### 2.1 Coleta

A coleta das amostras foi realizada em 25/10/2023 nos canais de Santos (entre os canais 1 e 6), uma área com potencial de contaminação e fontes de MPs, localizada no sistema estuarino de Santos, região que abriga o Porto de Santos, o Complexo Industrial de Cubatão e uma área urbana densamente povoada, no litoral de São Paulo.

### 2.2 Metodologia

O método envolveu a separação de microplásticos (MPs) por peneiramento (peneiras de 2 mm, 250 µm e 75 µm) para isolar materiais sólidos de tamanhos variados.

O material peneirado foi seco para determinar a massa de sólidos na amostra e esses sólidos foram submetidos à oxidação úmida por peróxido para digerir matéria orgânica lábil. Após a digestão a mistura foi submetida à separação por densidade com solução de NaCl saturada para isolar os MPs de outros materiais mais densos através de um separador de densidade. Os componentes plásticos flutuantes são recolhidos do separador de densidade através de uma peneira de 75 µm de *mesh* e secos em estufa a 50°C. O material plástico foi recolhido para análise de ativação neutrônica.

A técnica de análise de ativação de nêutrons baseia-se na medição da radiação liberada pelo decaimento de núcleos radioativos formados pela irradiação de nêutrons nos materiais microplásticos. A análise por ativação neutrônica tem como vantagens ser uma técnica não destrutiva, requerer pequena quantidade de amostra e, por conseguinte, há mínima manipulação da amostra e capacidade de análise multielementar, determinando elementos químicos que se encontrem na amostra em concentrações traço.

Neste estudo *pellets* virgens, fornecidos pela empresa Braskem, foram usados como referência para comparação quanto à presença e concentração de metais e elementos traço, com as amostras coletadas em campo.

Aproximadamente 30 mg de amostra foram pesadas, colocadas em pequenos invólucros de polietileno e transferidas ao Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1, no Centro do Reator Nuclear de Pesquisa – CERPq, do IPEN, juntamente com os elementos sintéticos padrão. A irradiação das amostras foi de curta duração (15 s) sob um fluxo de nêutrons de  $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e foram aplicadas para determinação dos elementos magnésio (Mg), vanádio (V), titânio (Ti), manganês (Mn), alumínio (Al) e bromo (Br).

Após os tempos de decaimento, as amostras irradiadas foram medidas por um detector de germânio (Ge) hiperpuro GX2020 acoplado a um processador de espectro digital DAS 1000, ambos Canberra. A resolução (FWHM) do sistema variou de 0,90 a 1,87 keV para os picos de raios gama e de 122 a 1332 keV para os picos de  $^{57}\text{Co}$  e  $^{60}\text{Co}$ .

### 3. Resultados e Discussão

Os resultados da análise por ativação neutrônica da determinação de metais e elementos traço das amostras de MPs estão apresentados na Tabela I.

Tabela I: Dados obtidos através de análise por ativação neutrônica

	Valor encontrado ( $\text{mg kg}^{-1} \pm \text{DP}$ )					Observados, mas não quantificados
	Mg $\text{mg kg}^{-1}$	V $\text{mg kg}^{-1}$	Ti $\text{mg kg}^{-1}$	Mn $\text{mg kg}^{-1}$	Na %	
<b>Amostra Referência</b>	–	$0,006 \pm 0,001$	$91 \pm 8$	$6,9 \pm 0,6$	$0,0410 \pm 0,0025$	Br, Sb
<b>Amostra 1</b>	–	$23,1 \pm 8,6$	–	$2,0 \pm 0,2$	$0,0033 \pm 0,0003$	Al
<b>Amostra 2</b>	–	$287,2 \pm 92,4$	–	$6,1 \pm 1,7$	$0,0343 \pm 0,0094$	Al
<b>Amostra 3</b>	$68,9 \pm 47,0$	–	–		$0,0189 \pm 0,0118$	–

Os elementos Br, Sb e Al foram observados, mas não detectados pela análise por ativação neutrônica, estando abaixo do limite de detecção da técnica. Já os elementos presentes em concentrações traço, determinados na amostra referência foram relacionados com os dados da literatura sobre elementos em materiais poliméricos e não houve indicação desses elementos presentes na composição desses materiais poliméricos. Inferiu-se que alguns elementos estavam presentes devido à contaminação durante a produção desses *pellets*. Quanto aos outros elementos encontrados há indicação na literatura como aditivos de materiais poliméricos ou mesmo proveniente da contaminação desses MPs no meio ambiente.

### 4. Conclusões

A análise por ativação neutrônica continua tendo seu espaço para a solução de diversos problemas analíticos, embora tenham surgido outras técnicas analíticas ou muitas tenham sido aprimoradas, principalmente quanto a sensibilidade e rapidez, para a determinação multielementar. Nas amostras testadas dos canais coletados foi possível identificar contaminantes de vanádio e manganês, sendo o vanádio o elemento que apresentou maior concentração.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica à aluna Vitória P. Ravaneli (Edital PIBIC/PROBIC n° 05/2023), ao IPEN-CNEN pela concessão de verba ao projeto (Edital 6/2020 –

Intercentros, Projeto 2020.06.IPEN.19), a bolsa de pós-doutorado à Jacinete L. dos Santos (Projeto 2020.06.IPEN.19PD) e ao Instituto Ecofaxina pela cooperação na coleta das amostras.

### Referências

- [1] “Plastics – the Facts 2023. *World plastics production*,” <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (2023)
- [2] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made”, *Sci. Adv.*, vol. 3 (7), e1700782 19 (2017).
- [3] V. Nava, B. Leoni, “A critical review of interactions between microplastics, microalgae and aquatic ecosystem function”, *Water Res.*, vol. 188, 116476 (2021)
- [4] A. L. Andrady, “The plastic in microplastics: A review”, *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 119 (1), pp. 12-22 (2017).
- [5] C. B. Crawford, B. Quinn. *Microplastic Pollutants*. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands (2017).
- [6] C. G. Alimba, C. Faggio, “Microplastics in the marine environment: Current trends in environmental pollution and mechanisms of toxicological profile”, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 68, pp. 61–74 (2019).
- [7] N. J. Beaumont, M. Aanesen, M. C. Austen, T. Börger, J. R. Clark, M. Cole, T. Hooper, P. L. Pascoe, K. J. Wyles, “Global ecological, social and economic impacts of marine plastic”, *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 142, pp. 189–195 (2019).
- [8] H. K. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N. P. Ivleva, C. Laforsch, “A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments”, *Limnol. Oceanogr.: Methods*, vol. 10, pp. 524–537 (2012).
- [9] L. Liu, M. Xu, Y. Ye, B. Zhang. “On the degradation of (micro)plastics: Degradation methods, influencing factors, environmental impacts” *Science of the Total Environment*, vol. 806, 151312 (2022).