

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETICIA CRISTINA DA SILVA

LIBERAÇÃO DE MICROFIBRAS TÊXTEIS POR LAVAGEM DE ROUPAS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO PRELIMINAR DA INTERAÇÃO COM
CONTAMINANTES EMERGENTES

CURITIBA

2023

LETICIA CRISTINA DA SILVA

LIBERAÇÃO DE MICROFIBRAS TÊXTEIS POR LAVAGEM DE ROUPAS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO PRELIMINAR DA INTERAÇÃO COM
CONTAMINANTES EMERGENTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Mestra em Química.

Orientador:
Prof. Dr. Gilberto Abate

Coorientador:
Prof. Dr. Marco T. Grassi

CURITIBA
2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Leticia Cristina da

Liberação de microfibras têxteis por lavagem de roupas: caracterização e estudo preliminar da interação com contaminantes emergentes / Leticia Cristina da Silva. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Gilberto Abate

Coorientador: Marco Tadeu Grassi

1. Fibras têxteis. 2. Plástico. 3. Poliéster. 4. Algodão. 5. Contaminantes emergentes na água. 6. Roupas – Lavagem. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Abate, Gilberto. IV. Grassi, Marco Tadeu. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LETICIA CRISTINA DA SILVA** intitulada: **LIBERAÇÃO DE MICROFIBRAS TÊXTEIS POR LAVAGEM DE ROUPAS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO PRELIMINAR DA INTERAÇÃO COM CONTAMINANTES EMERGENTES**, sob orientação do Prof. Dr. GILBERTO ABATE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Abril de 2023.

Assinatura Eletrônica

03/05/2023 10:16:43.0

GILBERTO ABATE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/05/2023 13:41:18.0

LUIZ HUMBERTO MARCOLINO JUNIOR

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/05/2023 11:12:29.0

ANDREIA NEVES FERNANDES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 280885

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 280885

Dedico essa dissertação à minha família, principalmente aos meus pais, Marcelo Tavares e Sandra dos Santos, por todo o amor incondicional, e pelo incentivo durante minha trajetória acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus, por sempre estar comigo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto Abate, pelo acolhimento ao grupo de pesquisa e compreensão durante o mestrado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela atenção e disponibilidade.

Aos professores Dr. Luiz Humberto Marcolino-Júnior e Dra. Glaucia Pantano pelas contribuições na banca de qualificação do mestrado.

À Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes por aceitar participar da avaliação do presente trabalho.

À Central Analítica do Departamento de Química da UFPR e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pela caracterização dos materiais.

À UFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Química e às Agências de Fomento – CNPq, CAPES – por fornecerem a infraestrutura física e o auxílio financeiro necessários à execução desse projeto.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), pelo apoio financeiro.

Aos amigos e agregados LQAA, que sempre estiveram dispostos a discutir experimentos, resolver problemas, e tirar dúvidas.

Aos meus pais, Marcelo Tavares e Sandra dos Santos, por me fornecerem condições de estudar e me apoiar desde o ingresso no meu curso técnico.

Aos meus amigos, Ana Domingues, Bianca Hazt, Caroline Weber, Viktor Boell, por me ouvirem e me ajudarem a me acalmar durante meus surtos.

Por fim, agradeço a todos e todas que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação acadêmica e com o presente trabalho.

RESUMO

A emissão de microfibras (MFs) por lavagem de roupas residenciais tem chamado atenção de diversos pesquisadores especialistas em estudos de microplásticos (MPs). Este trabalho tem como o objetivo caracterizar e quantificar a emissão de microfibras de algodão (CO) e poliéster (PES) a partir de lavagem de roupas residenciais em três residências diferentes na cidade de Curitiba no Paraná, e fazer um estudo preliminar de sorção de Bisfenol-A (BPA), Ametrina (AM), Atrazina (ATZ), e Progesterona (PG) nesses materiais. Para isso foram lavadas cerca de 3,00 kg de roupas de PES e CO com 100 g de sabão em pó, sendo a água utilizada na lavagem peneirada em peneiras de 106 e 25 μm . Devido à resíduos remanescentes do sabão em pó junto com as MFs peneiradas, foi necessária a realização da determinação de cinzas para estimar a quantidade de MFs emitidas na lavagem de roupas, e caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (SEM-EDS), e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar estes resíduos. A concentração de MFs emitidas variou entre $29 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$ e $259 \pm 173 \text{ mg kg}^{-1}$. Também foram realizadas lavagens de roupas apenas com 3,00 kg de PES e CO, separadamente. Nesses resíduos também foram feitas determinação de cinzas, e foi possível perceber que a emissão de MFs de CO ocorre cerca de 3 a 7 vezes mais do que as de PES. Isso ocorre devido as características hidrofóbicas do PES, que interage com menos extensão com a água que as fibras de CO, inibindo o processo de *pilling* do fio. O estudo de sorção foi realizado com MFs de CO e PES produzidas manualmente, previamente caracterizados por FTIR para confirmar sua composição, e que tiveram seu tamanho confirmado por SEM, em um tempo de 12 h, 5 mg de MFs, e $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de BPA, AM, ATZ, e PG, em 100 mL de solução. A solução sobrenadante foi previamente filtrada por membrana de filtração Millipore de PTFE 0,45 μm , e a determinação foi conduzida por Cromatografia a Líquido (LC). O CO apresentou uma sorção maior dos contaminantes, com uma ordem de porcentagem de sorção de $\text{ATZ} < \text{AM} < \text{PG} < \text{BPA}$, e para o PES foi obtida uma ordem de sorção de $\text{AM} < \text{ATZ} < \text{BPA} < \text{PG}$, refletindo as características de cada MF.

Palavras-chave: microfibras, microplástico, poliéster, algodão, lavagem de roupas.

ABSTRACT

The microfibers (MFs) release from residential laundry has drawn attention of many specialists in microplastics (MPs) researchers. This work aims to characterize and quantify the MFs shedding of cotton (CO) and polyester (PES) from residential washing of clothes in three different residences in the city of Curitiba-Paraná, and to perform a preliminary study about the sorption of Bisphenol-A (BPA), Atrazine (ATZ), Ametrine (AM), and Progesterone (PG) in these materials. Around 3.00 kg of PES and CO clothes was washed using 100 g of washing powder. The water from this washing was filtered through sieves of 106 e 25 μm . Owing to residues from the washing powder together with filtered MFs, it was necessary the determination of ash to estimate the amount of MFs released in the laundry, and characterization by Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) and Fourier Transform Infrared (FTIR) to characterize these residues. The concentration of MFs released varied between $29 \text{ mg kg}^{-1} \pm 14$ and $259 \text{ mg kg}^{-1} \pm 173 \text{ mg kg}^{-1}$. Also, it was performed the washing of clothes only with 3,00 kg of PES and CO, separately. In these residues it was determinate the ash content, and it was possible to verify that the MFs emission was higher to CO when compared to PES. This is due to the hydrophobic characteristics of PES, which interacts to a lesser extent with water than CO fibers, inhibiting the pilling process of the yarn. The sorption study was carried out using MFs of CO and PES made manually, previously characterized by FTIR to confirm their composition, and the size was confirmed by SEM, in a time of 12 h, 5 mg of MFs, $250 \mu\text{g L}^{-1}$ of BPA, AM, ATZ, and PG, and 100 mL of solution. The supernatant solution was previously filtered through a 0.45 μm PTFE Millipore filtration membrane, and the determination was carried out by Liquid Chromatography (LC). The CO presented higher sorption of the contaminants in the following order of sorption percentage: $\text{ATZ} < \text{AM} < \text{PG} < \text{BPA}$, whereas PES presented the sorption percentage of: $\text{AM} < \text{ATZ} < \text{BPA} < \text{PG}$, reflecting the characteristics of each MF.

Keywords: microfibers, microplastic, polyester, cotton, laundry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – RELAÇÃO ENTRE O TAMANHO DO PLÁSTICO COM OS SEUS EFEITOS	14
FIGURA 2 – CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE ACORDO COM A SUA ORIGEM.....	16
FIGURA 3 – TIPOS DE MFs SINTÉTICAS ENCONTRADAS NO OCEANO.....	17
FIGURA 4 – MECANISMO ESQUEMÁTICO PARA FORMAÇÃO DE <i>PILLING</i> DURANTE A LAVAGEM DE ROUPA.....	17
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE CADA CAMADA DA FIBRA DE CO.....	20
FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIÉSTER.....	21
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO DE CONTAMINANTES COM MICROFIBRA.....	22
FIGURA 8 – EXEMPLOS DE DOIS TECIDOS DE ROUPAS COM <i>PILLING</i> (a) CO E (b) PES UTILIZADOS NA LAVAGEM.....	28
FIGURA 9 – CONJUNTO DE PENEIRAS PARA O PENEIRAMENTO DA ÁGUA PARA OBTENÇÃO DAS MFs.....	29
FIGURA 10 – FIBRAS DE CO E PES UTILIZADAS NO ESTUDO DE SORÇÃO ANTES E APÓS O PENEIRAMENTO NAS PENEIRAS.....	32
FIGURA 11 – MASSAS DE RESÍDUOS PROVENIENTE DA LAVAGEM DA PROVA EM BRANCO.....	34
FIGURA 12 – MASSAS RETIDAS PROVENIENTES DAS LAVAGENS NAS MÁQUINAS A, B, C	37
FIGURA 13 – DIAGRAMA DE CAIXA DOS RESÍDUOS PRESENTES NA P-25.....	38
FIGURA 14 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS MASSAS DOS RESÍDUOS OBTIDOS DA P-25 RELACIONADOS COM A TEMPERATURA.....	39
FIGURA 15 – FIGURA 15 – DIAGRAMA DE CAIXA DOS RESÍDUOS DE FIBRAS NA P-106.....	40
FIGURA 16 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS MASSAS DE FIBRAS OBTIDAS NA P-106 RELACIONADO COM A TEMPERATURA.....	41
FIGURA 17 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS PORCENTAGENS DE CINZAS OBTIDAS A PARTIR DAS AMOSTRAS DA P-25.....	43
FIGURA 18 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DA PORCENTAGEM DE CINZAS OBTIDOS POR MEIO DOS RESÍDUOS DA P-25 RELACIONADOS COM A TEMPERATURA.....	44
FIGURA 19 – APARÊNCIA DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DAS MÁQUINAS A, B, E C APÓS A DETERMINAÇÃO DE CINZAS	44

FIGURA 20 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS CONCENTRAÇÕES DE MFs DE CO OBTIDAS PELOS RESÍDUOS DA P-25.....	47
FIGURA 21 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS CONCENTRAÇÕES DE MFs DE PES OBTIDAS PELOS RESÍDUOS DA P-25.....	47
FIGURA 22 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MFs DE CO (a) E PES (b) RELACIONADO COM A TEMPERATURA.....	49
FIGURA 23 – CONCENTRAÇÕES DE MFs DE PES E CO PARA AS MÁQUINAS A, B, C (EXPERIMENTOS 6 A 11).....	50
FIGURA 24 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS CONCENTRAÇÕES DE MFs OBTIDAS PELOS RESÍDUOS DA P-25 A PARTIR DE UMA MISTURA DE ROUPAS DE CO E PES.....	51
FIGURA 25 – CONCENTRAÇÕES DE MFs PARA UMA MISTURA DE PES E CO PARA AS MÁQUINAS A, B, C (EXPERIMENTOS 1 A 5).....	52
FIGURA 26 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MFs DE CO E PES RELACIONADOS COM A TEMPERATURA DE OBTENÇÃO.....	55
FIGURA 27 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA O FIO DE ALGODÃO.....	57
FIGURA 28 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA O FIO DE POLIÉSTER.....	58
FIGURA 29 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS RESÍDUOS DA MÁQUINAS A, B, C, E FIO DE ALGODÃO.....	60
FIGURA 30 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS RESÍDUOS DA MÁQUINAS A, B, C, E FIO DE POLIÉSTER.....	62
FIGURA 31 – MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DAS MFs DE PES E CO DE FIOS DO MERCADO LOCAL DE CURITIBA.....	63
FIGURA 32 – GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE MFs DE CO E PES DE FIOS DO MERCADO LOCAL DE CURITIBA.....	64
FIGURA 33 – MORFOLOGIA DOS RESÍDUOS OBTIDOS DAS LAVAGENS DE ROUPAS NAS MÁQUINAS RESIDENCIAIS.....	65
FIGURA 34 – GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE MFs OBTIDAS POR MEIO DA LAVAGEM DE ROUPAS.....	66
FIGURA 35 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM-EDS COM UMA AMPLIAÇÃO DE 200x DOS RESÍDUOS OBTIDOS NAS LAVAGENS DE ROUPAS.....	67
FIGURA 36 – MORFOLOGIA DAS CINZAS OBTIDAS DOS RESÍDUOS PROVENIENTES DAS MÁQUINAS A, B E C.....	69
FIGURA 37 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM-EDS COM UMA AMPLIAÇÃO DE 200x DAS CINZAS DOS RESÍDUOS DAS MÁQUINAS A, B E C.....	70

FIGURA 38 – PERFIL CROMATOGRÁFICO PARA UMA MISTURA DE PADRÕES EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.....	72
FIGURA 39 – PERFIL DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA PARA BPA, ATZ, AM, E PG.....	74
FIGURA 40 – CURVAS ANALÍTICAS PARA BPA, ATZ, AM, E PG.....	75
FIGURA 41 – CROMATOGRAMAS DA SORÇÃO DO CO E PES DE MANEIRA COMPARATIVA EM DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO	77
FIGURA 42 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DOS CECs COM O PES.....	78
FIGURA 43 – PRINCIPAIS INTERAÇÕES ENTRE O PES E OS CECs NO ESTUDO DE SORÇÃO.....	78
FIGURA 44 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DOS CECs COM O CO.....	80
FIGURA 45 – PRINCIPAIS INTERAÇÕES ENTRE O CO E OS CECs NO ESTUDO DE SORÇÃO.....	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONDIÇÕES PARA OBTENÇÃO DE MICROFIBRAS E MASSAS DE MICROFIBRAS OBTIDAS PELAS LAVAGENS DE ROUPAS.....	36
TABELA 2 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE CINZAS DAS MFs OBTIDAS NA P-25.....	42
TABELA 3 – ESTIMATIVAS OBTIDAS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE MFs.....	46
TABELA 4 – VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE CO E PES OBTIDOS PARA AS TRÊS MÁQUINAS.....	50
TABELA 5 – PROJEÇÃO DA MASSA (kg) DE MFs EMITIDA POR LAVAGEM DE ROUPAS EM UM DIA, CONSIDERANDO O NÚMERO DE MÁQUINAS EM CURITIBA, NO PARANÁ E NO BRASIL.....	56
TABELA 6 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ALGODÃO.....	58
TABELA 7 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIÉSTER.....	59
TABELA 8 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DO RESÍDUO A EM COMPARAÇÃO COM AS BANDAS DO ESPECTRO DO ALGODÃO	61
TABELA 9 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DO RESÍDUO B EM COMPARAÇÃO COM AS BANDAS DO ESPECTRO DO ALGODÃO.....	61
TABELA 10 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DO RESÍDUO C EM COMPARAÇÃO COM AS BANDAS DO ESPECTRO DO ALGODÃO.....	62
TABELA 11 – PORCENTAGEM EM MASSA OBTIDA POR SEM-EDS DOS RESÍDUOS OBTIDOS PARA AS MÁQUINAS A, B E C.....	68
TABELA 12 – PORCENTAGEM EM MASSA POR SEM-EDS DAS CINZAS OBTIDAS A PARTIR DOS RESÍDUOS DAS MÁQUINAS A, B E C.....	70
TABELA 13 – PARÂMETROS DE MÉRITO DAS CURVAS ANALÍTICAS.....	75

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PADRÕES UTILIZADOS.....	26
QUADRO 2 – CONDIÇÕES DE LAVAGEM DE ROUPAS DAS MÁQUINAS A, B, E C....	29
QUADRO 3 – CONCENTRAÇÕES DE MFs EMITIDAS EM ESTUDOS DE DIFERENTES AUTORES.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ACN: Acetonitrila

ANOVA: Análise de variância

AM: Ametrina

ATR: reflexão total atenuada, do inglês *attenuated transverse reflection*

ATZ: Atrazina

BPA: Bisfenol-A

CECs: contaminantes de preocupação emergente, do inglês *Contaminants of Emerging Concern*

C₁₈: Octadecilsilano

CO: Algodão, do inglês, *cotton*

DAD: Detector de arranjo de diodos, do inglês *Diode Array Detector*

DQUI-UFPR: Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

FTIR: Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

LC-DAD: Cromatografia a Líquido-Detector por Arranjo de Diodos, do inglês *Liquid Chromatography-Diode Array Detector*

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MeOH: Metanol

MFs: Microfibras

MP: Microplástico

SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês *Scanning Electron Microscopy*

P-25: Peneira de 25 µm

P-106: Peneira de 106 µm

PG: Progesterona

PES: Poliéster

PET: Politereftalato de etileno

PTFE: Politetrafluoretileno

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
1.1.	Os microplásticos.....	13
1.2.	Os têxteis e microfibras.....	15
1.3.	A caracterização das microfibras.....	18
1.4.	A estrutura química do algodão (CO) e poliéster (PES).....	20
1.5.	Interação de microfibras com contaminantes orgânicos.....	21
2.	OBJETIVOS.....	25
2.1.	Objetivo geral.....	25
2.2.	Objetivos específicos.....	25
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1.	Materiais, reagentes, e soluções de trabalho.....	27
3.2.	Equipamentos.....	29
3.3.	Obtenção das MFs e determinação de cinzas.....	27
3.4.	Estudo cromatográfico.....	30
3.5.	Confecção das microfibras para estudo de sorção.....	31
3.6.	Estudo de sorção em algodão e poliéster.....	32
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1.	Obtenção dos resíduos das lavagens de roupas.....	34
4.2.	Análises por infravermelho das amostras de CO e PES do mercado local.....	56
4.3.	Análises por infravermelho das amostras de MFs provenientes das lavagens de roupas.....	59
4.4.	Estudo morfológico por SEM e SEM-EDS.....	63
4.5.	Avaliação do método cromatográfico.....	71
4.6.	Ensaio de sorção com PES e CO.....	76
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO.....	83
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

1.1. Os microplásticos

Os plásticos são materiais produzidos por meio da polimerização de monômeros derivados do petróleo e gás (BANER; PIRINGER, 2008), como polietileno, polipropileno, poliestireno, entre outros, de acordo com o propósito final de cada material.

Devido às suas características de versatilidade, leveza, resistência a degradações, e baixo custo, o plástico se tornou um dos materiais de grande utilidade nos dias atuais, sendo um bom substituinte para vidros, papéis e metais. Nesse contexto, desde os anos 2000, o mundo já produziu a mesma quantidade de plástico que em todos os anos anteriores somados (DALBERG ADVISORS, 2019).

A poluição proveniente destes materiais começou a ser destacada a partir dos anos 1970 (CARPENTER; SMITH, 1972; COLTON et al., 1974), e desde então, com a crescente preocupação da poluição no meio ambiente, este tópico vem ganhando cada vez mais espaço.

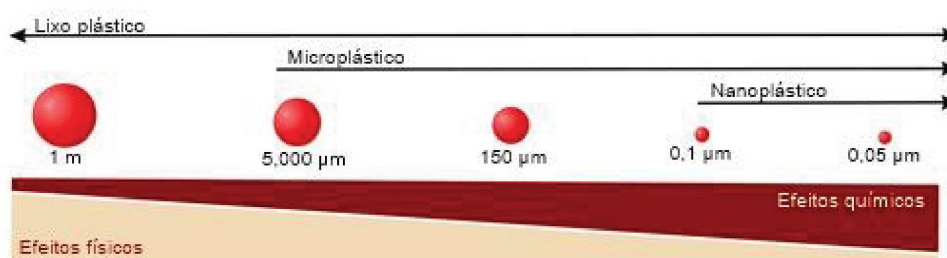
No meio ambiente estes polímeros podem sofrer fragmentação, por agentes físicos, químicos e biológicos (BARNES et al., 2009), gerando partículas cada vez menores, incluindo os microplásticos (MPs). A fragmentação é definida por Andrady (2011) como uma mudança química que reduz a massa molar de um polímero, e os pequenos fragmentos gerados, mesmo quando não visíveis a olho nu, podem sofrer degradação adicional com o carbono do polímero sendo convertido a CO₂. As fragmentações são dependentes das propriedades dos polímeros, como densidade, cristalinidade e composição, e são as principais fontes de obtenção de MPs. Esses fenômenos que ocorrem no meio ambiente são classificados de acordo com o seu agente causador (WAGNER; LAMBERT, 2018):

- (a) Biofragmentação: Ação de micro-organismos, geralmente micróbios;
- (b) Fotofragmentação: Ação de luz, geralmente luz solar;
- (c) Fragmentação termo oxidativa: Lenta oxidação sob temperaturas moderadas, criando grupos funcionais oxigenados no polímero;
- (d) Hidrólise: Reação com água;
- (e) Mecânica: Ação de agentes físicos, como ondas do mar.

Quando a cadeia polimérica homogênea é quebrada de maneira aleatória, é considerado que todas as ligações possuem a mesma probabilidade de se romper. No caso quando a quebra do polímero se dá no ponto médio da cadeia polimérica, a degradação geralmente é mecânica. Já se a quebra da cadeia ocorre no final da estrutura, a degradação geralmente é decorrente pelo aumento de temperatura (MCCOY; MADRAS, 1997).

Desta forma os plásticos são divididos de acordo com o seu tamanho, como macroplásticos (> 20 mm em diâmetro), mesoplásticos (5-20 mm), microplásticos (< 5 mm), nanoplásticos (< 0,1 μm) (BARNES et al., 2009; RYAN et al., 2009), conforme apresentado na Figura 1. A literatura considera essa categoria subdividida em MPs primários e secundários. Os MPs primários são fabricados em seu tamanho característico (< 5 mm) e são utilizados diretamente em produtos cosméticos, como esfoliantes, cremes dentais, entre outros. Já os MPs secundários são formados pela fragmentação de plásticos maiores (WAGNER; LAMBERT, 2018).

FIGURA 1 – RELAÇÃO ENTRE O TAMANHO DO PLÁSTICO COM OS SEUS EFEITOS



FONTE: Adaptado de MACHADO et al. (2018)

Segundo dados encontrados na literatura, nas águas da América do Sul, os pontos em destaque em relação a concentração de macroplásticos são Estuário do Rio da Prata, na Argentina, Fiordes Patagônicos e Mar de Chiloé, ambos no Chile, e no Complexo Estuarino de Paranaguá, no Brasil. Já com relação a concentração de MPs neste território, os locais que se destacam são na Baía de Guanabara e Estuário do Rio de Goiânia, ambos no Brasil, e Rio Atrato, na Colômbia (BARLETTA et al., 2019). Devido aos seus pequenos tamanhos, a poluição proveniente de MPs pode ser considerada uma das mudanças antropogênicas mais duradouras e difundidas no meio ambiente, pois podem ser transportados a longas distâncias (BARNES et al., 2009), sendo encontrados até mesmo na Antártica (ZARFL; MATTHIES, 2010).

Entre a vasta gama de MPs estão incluídas as microfibras (MFs) remanescentes da fragmentação de tecidos sintéticos no meio ambiente (PETERS et al., 2017), ou pela fragmentação durante a lavagem de roupas (EERKES-MEDRANO et al., 2015). Dentre os diversos estudos de MPs encontrados no meio marinho e em ecossistemas de água doce, estudos comprovaram que as formas predominantes são as fibrosas e em filamentos (LING et al., 2017; GAGO et al., 2018; YU et al., 2018). Os esgotos domésticos e as estações de tratamento de águas são considerados as principais vias de liberação de MFs têxteis no meio ambiente (HERNANDEZ et al., 2017; YU et al., 2018). As MFs são consideradas MPs secundários, uma vez que geralmente são obtidas por lavagens de tecidos (NAPPER; THOMPSON, 2016; DRIS et al., 2018). Em contrapartida as MFs também são encontradas

depositadas nas máquinas de lavar e entram no meio ambiente como os MPs primários, como consequência, são facilmente encontradas em centros urbanos (DRIS et al., 2018). Essas micropartículas constituem a maioria das espécies antropogênicas encontradas no meio ambiente (GAGO et al., 2018).

As MFs foram relatadas como MPs pela primeira vez pelo ecologista Mark Browne (COLE et al., 2011), sendo que as principais formas de liberação de MFs no meio ambiente ocorrem por meio de indústrias têxteis, lavagem doméstica, e despejos de têxteis em rios e oceanos (CESA et al., 2020). Segundo De Falco et al. (2018), na Europa a influência da indústria têxtil na emissão de MFs é menor do que em relação a emissão remanescente da lavagem de tecidos doméstico. Por esse motivo os estudos das MFs obtidas pelas lavagem de tecidos estão cada vez mais recorrentes (BROWNE et al., 2011; NAPPER; THOMPSON, 2016; HERNANDEZ et al., 2017; DE FALCO et al., 2017; SILLANPÄÄ; SAINIO, 2017; ALMROTH et al., 2018; DE FALCO et al., 2018; DE FALCO et al., 2019; ZAMBRANO et al., 2019; CAI et al., 2020; CESA et al., 2020; DE FALCO et al., 2020; GALVÃO et al., 2020; FONTANA et al., 2020; VASSILENKO et al., 2021).

1.2. Os têxteis e microfibras

Uma ampla gama de fibras (matéria prima de forma contínua ou em filamentos) é utilizada para a produção de têxteis. As fibras utilizadas para este propósito podem ser classificadas de acordo com sua origem ou constituição química (ABNT NBR 12744, 1992) (Figura 2).

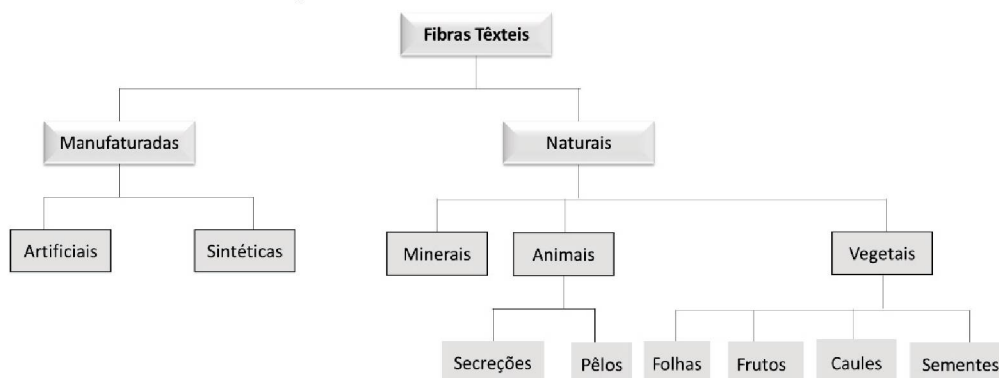
As fibras naturais são todas aquelas decorrentes das transformações de polímeros naturais, e são fenômenos que ocorrem na natureza. Na gama dessas fibras podem ser encontradas fibras têxteis vegetais, que são presentes no reino vegetal, como sementes (algodão, capoeque), caules (linho, malva, cânhamo, juta, knaf, rami), folhas (abacá, caroá, formio, sisal), e frutos (coco). Também, há as fibras naturais provenientes de animais, como secreção (seda), pêlos (alpaca, angorá, cabra, cashmere, camelo, coelho, lã, lhama, mohair, vinhuca). Ainda, existem fibras minerais, que são fibras encontradas no reino mineral, como o asbesto (amianto) (ABNT NBR 12744, 1992; DRIS et al., 2019).

Já as manufaturadas são fibras que ocorrem em processo de manufatura. Neste contexto são englobadas as fibras artificiais, que são obtidas através de moléculas ou macromoléculas já existentes na natureza, como por exemplo o acetato, acetato saponificado, alginato, borracha, carbono, caseína, cupro, escória, metálica, viscose, etc. Já as fibras sintéticas são produzidas a partir de macromoléculas quimicamente sintetizadas, como acrílica, cloreto de polivinila, poliamida, poliéster, poliestireno, etc. (ABNT NBR 12744, 1992; DRIS et al., 2019).

As fibras sintéticas vêm sendo empregadas junto com fibras naturais com o intuito

de configurar melhor durabilidade em diversos têxteis (BROWNE et al., 2010). As fibras de algodão (CO, do inglês *cotton*) possuem maior variação estrutural, devido a presença de grupos funcionais como carbonila e hidroxila que as fibras sintéticas. Portanto, as fibras sintéticas e naturais podem apresentar diferentes propriedades de sorção do que as demais fibras com característica predominantemente apolares (SILLANPÄÄ; SAINIO; 2017).

FIGURA 2 – CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE ACORDO COM A SUA ORIGEM

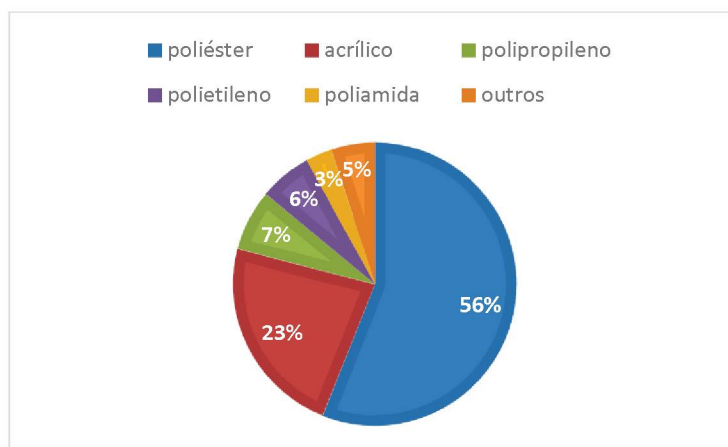


FONTE: Adaptado de ABNT NBR 12744 (1992).

Apesar de fibras provenientes de materiais naturais, como por exemplo, CO e viscose, se fragmentarem em água, o que não ocorre com as fibras sintéticas, elas podem conter aditivos tóxicos em sua composição que podem ser prejudiciais ao meio ambiente (CESA et al., 2020).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – ABIT (2019) o tecido natural mais produzido em 2019 no Brasil foi o CO, com 720.000 toneladas, já os tecidos sintéticos mais produzidos foram poliéster (PES), polipropileno e poliamida, com 566.000, 135.000 e 85.000 toneladas, respectivamente, refletindo assim nos tipos de MFs encontradas no meio ambiente, sendo o PES a microfibra dominante neste tipo de poluição em escala mundial (GAGO et al., 2018; MISHRA et al., 2019). Na Figura 3 estão dispostos os diferentes tipos de MFs encontrados nos oceanos, e todos eles são provenientes da indústria têxtil.

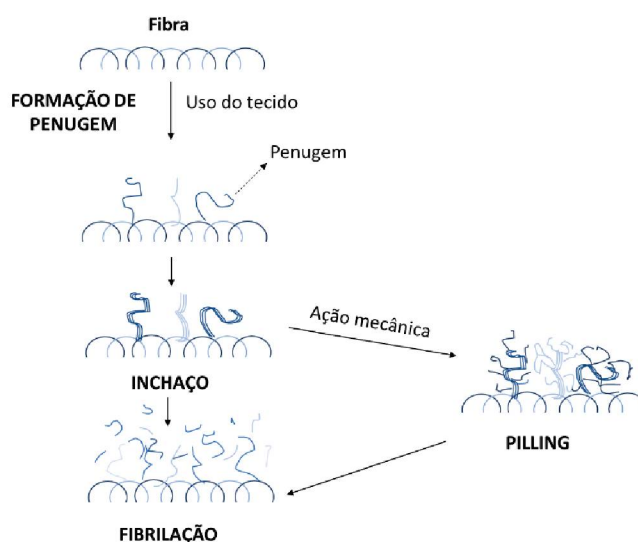
FIGURA 3 – TIPOS DE MFs SINTÉTICAS ENCONTRADAS NO OCEANO



FONTE: Adaptado de Mishra et al. (2019).

O processo de geração de MFs está relacionado com a formação de *pilling* nos tecidos, que se trata de um pequeno aglomerado de fibras que se forma na superfície do tecido e aparece nas roupas em que a qualidade foi degradada com o uso. Esse processo é composto de várias etapas, conforme apresentado na Figura 4. Na etapa de penugem a fibra se projeta de dentro do fio devido a abrasão mecânica que induz a formação de penugem, e conforme a penugem incha, ocorre a fibrilação, ou seja, o emaranhamento com outras fibras, originando o *pilling*. A fibrilação quase não acontece com o tecido a seco. Algumas penugens na etapa do inchaço podem formar o *pilling* sem a ação mecânica. Após uma ação mecânica suficiente, ocorre o desgaste do *pilling* e consequentemente o desprendimento do tecido (OKUBAYASHI; BECHTOLD, 2005; ZAMBRANO et al., 2019).

FIGURA 4 – MECANISMO ESQUEMÁTICO PARA FORMAÇÃO DE PILLING DURANTE A LAVAGEM DE ROUPA



Fonte: adaptado de OKUBAYASHI; BECHTOLD, 2005 e ZAMBRANO et al., 2019.

Em uma lavagem de roupa convencional a quantidade de MFs lançadas ao meio ambiente depende da quantidade de tecidos utilizados, estima-se que 6 kg de roupas lavadas emitam cerca de 700.000 mil fibras (NAPPER; THOMPSON, 2016). A geração de MFs a partir da lavagem de tecidos é causada principalmente por tensões químicas e físicas durante a lavagem. Assim, outros fatores diretamente ligados à qualidade dos tecidos, que influenciam a emissão de fibras são o tipo e fibra (diâmetro, comprimento, resistência à tração), tipo de fio, tipo de tecido (composição, estrutura, peso) e acabamentos químico e mecânico (DE FALCO et al., 2018; CESA et al., 2020).

Há diversas pesquisas constatando a emissão de MFs provenientes de tecidos. Em tecidos novos a maioria das MFs são emitidas na primeira lavagem, em seguida a emissão atinge uma estabilidade, e aumenta novamente apenas quando o tecido está desgastado (HARTLINE et al., 2016; DE FALCO et al., 2018). Browne et al. (2010) concluíram que uma peça de roupa feita de PES pode lançar cerca de 1900 fibras por lavagem. Já Pirc et al. (2016) citaram que após 10 lavagens sucessivas de tecido de PES a emissão de MFs diminuiu e se estabilizou em 0,0012% m/m. A utilização de sabão líquido nos estudos citados anteriormente se mostraram irrelevantes, pois não foi verificada influência na emissão de fibras.

Ainda Browne et al. (2011), constataram que as MFs encontradas em praias apresentam as mesmas características de MFs encontradas em sedimentos de estações de tratamento. Outros meios que podem propiciar a liberação de MFs são por equipamentos de pesca como redes, linhas e cordas, que são feitos principalmente de poliamida e poliolefina (ANDRADY, 2011), e degradação de cigarros levando a liberação de fibras de acetato (WRIGHT et al., 2015). Tanto as MFs sintéticas, quanto naturais são encontradas no ambiente marinho (MATHALON; HILL, 2014; REMY et al., 2015).

Há uma estimativa que a lavagem de tecidos seja responsável pelo lançamento de cerca de 34,8% de MFs nos oceanos, sendo as maiores fontes de MFs jaquetas de lã, roupas de ginástica, roupas íntimas, etc. (BOUCHER; FRIOT, 2017). Apesar de sua importância no cenário ambiental, as MFs são estudadas em uma menor escala, em comparação com outros MPs, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados sobre tal assunto (COLE, 2016). Uma vez que a produção mundial de fibras sintéticas superou a demanda de fibras naturais (OPPERSKALSKI et al., 2019), o problema de liberação de MFs pode ser agravado no futuro (CESA et al., 2019).

1.3. A caracterização das microfibras

A primeira etapa de análise de MFs em amostras aquosas consiste na filtração de grandes volumes de águas com possíveis contaminações, com peneiras de aberturas de 50 a 3000 μm , na qual a de 300 μm é a mais utilizada (HIDALGO-RUZ et al., 2012).

Peneiras com menores tamanhos raramente são utilizadas pois entopem facilmente. Para solucionar esse problema novos métodos vêm sendo estudados, como o uso de filtro em cascatas, de modo que ocorra um fracionamento do tamanho, em função da abertura da peneira, sendo mais abrangente na captação dos diversos tamanhos e formas de MPs. O volume de água filtrado é então registrado para o cálculo de concentração de MPs (massa/volume).

Após a filtração as MFs são identificadas visualmente, as partículas maiores podem ser identificadas a olho nu, porém as menores são identificadas empregando microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) ou Microscópio Óptico, podendo resultar em resultados falso-positivos. Em seguida, técnicas espectroscópicas são geralmente utilizadas para confirmar a identidade desses polímeros (KLEIN et al., 2019).

Devido à possibilidade de ocorrência de falhas humanas em métodos de inspeção visual, foram propostos alguns critérios: (1) nenhuma estrutura orgânica deve ser visível na estrutura da MF, (2) as MFs devem ter a mesma espessura não afinada no final, (3) as partículas devem ter coloração homogênea, (4) partículas transparentes ou esbranquiçadas devem ser analisadas com a microscopia, (5) as partículas não devem ser lustrosas, (6) MFs são dobráveis e macias. De modo mais específico as MFs podem ser classificadas somente como claras ou escuras (AMÉLINEAU et al., 2016).

Nas técnicas espectrométricas está inclusa a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e espectroscopia Raman, sendo essas técnicas não destrutivas. A espectroscopia Raman é uma técnica de superfície, logo permite a identificação da estrutura cristalina do MP. Partículas > 500 µm podem ser analisadas por FTIR, utilizando o cristal de reflexão total atenuada (ATR, do inglês *attenuated transverse reflection*) (BROWNE et al., 2010; DOYLE et al., 2011). Os instrumentos de FTIR também podem ser acoplados a microscópios para a avaliação de menores MFs (HARRISON et al., 2012). Nessas técnicas, o espectro obtido da amostra é comparado com espectros de padrões de plásticos conhecidos.

Por microscopia eletrônica de varredura é possível observar que as MFs são caracterizadas como fibrosas, finas, e apresentam uma espessura constante ao longo de sua extensão, sendo a sua principal característica o longo comprimento (HIDALGO-RUZ et al., 2012; ZHAO et al., 2016). É importante ressaltar que durante o processo de fabricação do tecido forças externas podem alterar a uniformidade da fibra.

Outro método para a identificação do plástico pode ser a termoanálise, onde a amostra, e uma amostra de referência, são aquecidas simultaneamente (HIDALGO-RUZ et al., 2012). Já a aplicação da pirólise acoplada à cromatografia à gás/espectrometria de

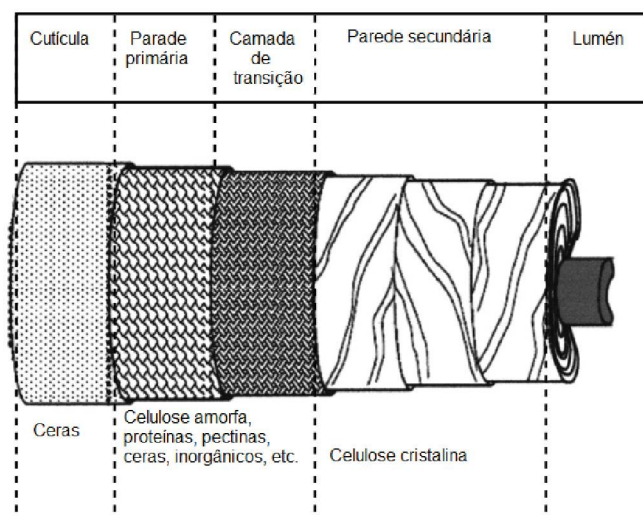
massas permite a caracterização do polímero e de seus aditivos sob condições inertes e de aditivos (TRIMPIN et al., 2009).

1.4. A estrutura química do algodão (CO) e poliéster (PES)

As fibras de CO possuem uma estrutura em multicamadas que consiste em parede primária, parede secundária, e lúmen (DOCHIA et. al, 2012). A estrutura da parede celular primária da fibra de CO, e particularmente a camada superficial (a cutícula), onde estão presentes a maioria dos materiais não celulósicos (ceras), tem uma grande influência nas propriedades da fibra (DEGANI et al., 2004).

O CO é a forma mais pura de celulose obtida na natureza, e menos de 10% da massa da fibra bruta consiste em ceras, proteínas e pectinas (DOCHIA et al., 2012). Os constituintes não celulósicos são localizados nas camadas mais externas (cutícula e parede celular primária) ou dentro do lúmen, a parede celular secundária é quase puramente celulose. As paredes celulares primárias das fibras de CO contêm menos de 30% de celulose, polímeros não celulósicos, açúcares neutros, e várias proteínas (Figura 5). As composições do CO variam com as condições de cultivo (solo, quantidade de água, temperatura, etc.) e maturidade (HSIEH, 2007).

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE CADA CAMADA DA FIBRA DE CO



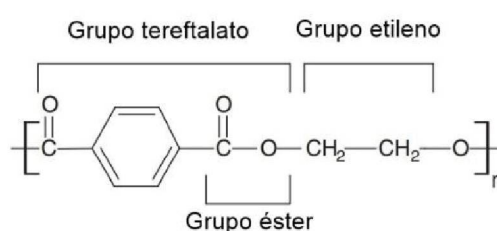
Fonte: Adaptado de DOCHIA et. al, 2012.

Os PES são definidos como polímeros de condensação contendo unidades de éster na cadeia. O polímero dominante para fabricação do PES é o PET (politereftalato de etileno), porém outros polímeros também são utilizados, como poli(tereftalato de butileno) e poli(tereftalato de trimetileno) naftalato de polietileno, poli(ácido láctico) (EAST, 2005; JAFFE et al., 2020).

As macromoléculas de PES contêm o grupo funcional éster —COO— , e esta é a razão do seu nome. Um anel benzênico com dois grupos éster compõe um grupo tereftalato que, com um grupo etileno, forma o polímero de tereftalato de polietileno (Figura 7) (MILAŠIUS; JONAITIENÉ, 2009).

A as MFs de CO e PES, e mesmo originárias de outros materiais, apresentam estruturas hidrofílicas e hidrofóbicas, o que pode acarretar na interação com uma grande variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em ambientes aquáticos de águas doces, ou em oceanos (MIRSHA et al., 2022). Nesse sentido, é importante avaliar esse grau de interação entre MFs e contaminantes orgânicos.

FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIÉSTER

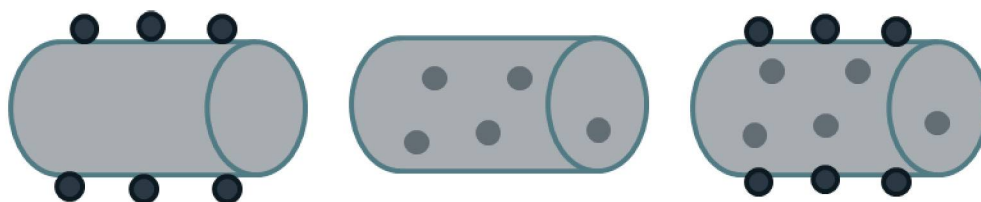


Fonte: adaptado de MILAŠIUS; JONAITIENÉ, 2009.

1.5. Interação de microfibras com contaminantes orgânicos

As MFs em geral são contaminantes emergentes (LIU et al., 2019) e ao mesmo tempo, e parte delas, apresentam características mais hidrofóbicas, logo possuem a tendência de adsorver e absorver inúmeros poluentes orgânicos em sua superfície, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenilas policloradas, desreguladores endócrinos, etc. (SINGH et al., 2020), e como esses dois processos muitas vezes ocorrem de forma concomitante, geralmente é preferível o uso do termo genérico de sorção (Figura 2). Esses processos são diretamente relacionados com pH, temperatura, característica do polímero, e cristalinidade (uma vez que polímeros amorfos sorvem substâncias mais facilmente), área superficial dos MPs, além das características dos contaminantes (DELLE SITE, 2001; WAGNER; LAMBERT, 2018). Devido sua alta relação entre superfície e volume a MF tem a capacidade de sorver grandes variedades de poluentes, o que pode aumentar a sua acessibilidade à poluentes químicos tóxicos (CUNNINGHAM; SIGWART, 2019; DONG et al., 2020; SINGH et al., 2020; STANKOVIĆ et al., 2021).

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO DE CONTAMINANTES COM MICROFIBRA



FONTE: RIST; HARTMANN, (2018).

LEGENDA: (A) Adsorção; (B) Absorção; (C) Sorção.

As MFs sintéticas interagem mais fortemente com compostos orgânicos não-polares do que fibras naturais (GRANCARIC et al., 2005). De acordo com a sua alta produção, MFs de PES e CO possuem a capacidade de sorver, dessorver e transportar diversos poluentes orgânicos em águas. Todavia, mais estudos são essenciais para concretizar tal afirmação, visando o entendimento do papel das MFs no transporte e destino de poluentes no meio aquático (SILLANPÄÄ; SAINIO, 2017).

As microfibras são predominantes desde a superfície e no fundo do oceano até o fundo dos rios, até mesmo no gelo do Mar Ártico (COURTENE-JONE et al., 2017). Com base nessa problemática, metade de aves marinhas estão expostas à diversos perigos devido aos efeitos tóxicos liberados pelas MFs após ingestão, levando a mudanças no comportamento alimentar, reprodução, e mortalidade das espécies (CHATTERJEE; SHARMA, 2019). Ao ingerirem MFs, os peixes são principalmente expostos à compostos químicos de alta periculosidade, fazendo com que seus sistemas endócrinos sejam afetados (JOVANOVIĆ, B., 2017; BAL et al., 2019). As MFs também foram identificadas em biópsias pulmonares humanas e encontrados em lagos de água doce, água potável e solo (WAGNER et al., 2014; MACHADO et al., 2018; PRATA, 2018.). Ainda, a maioria dos MPs encontrados nos intestinos dos animais são fibras e fragmentos, pois estas não são absorvidas tão rapidamente pelo organismo animal como os MPs em formato de esferas (MOHSEN et al., 2019). Logo, estudos voltados para MFs são de particular relevância, ao entrar na cadeia alimentar de espécies marinhas, mas os estudos toxicológicos das MFs precisam ser mais aprofundados (SINGH et al., 2020).

Alguns estudos de grande relevância têm sido direcionados para avaliar a interação de MPs com fármacos. Elizalde-Velázquez et al. (2020), estudaram a sorção de anti-inflamatórios não esteroides (naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco sódico) em MPs de poliestireno, polietileno, e polipropileno, e encontraram sorções de aproximadamente 5 a 35 mg L⁻¹. Magadini et al. (2020) estudaram a sorção de ibuprofeno, atenolol, e sulfametoxazol em MPs de PET, polietileno, cloreto de polivinila, e polipropileno, e encontraram sorções baseadas na área do MP variando de 1 x 10⁻⁶ a 1 x 10⁻⁴ ng L⁻¹, e

concluíram que a área superficial é o maior determinante de sorção de fármacos em MPs.

Os CECs (contaminantes de preocupação emergente, do inglês *contaminants of emerging concern*) podem ser definidos como produtos químicos ou materiais encontrados no meio ambiente em concentrações traços e que possuem potencial risco ao meio ambiente (DEY et al., 2019). Esses contaminantes são amplamente utilizados na indústria, e podem ser liberadas ao ambiente aquático por vários meios, até mesmo estações de tratamento de água (ROSTVALL et al., 2018; SÖRENGÅRD et al., 2019), podendo alcançar fontes de água, e afetar o consumo de água humano (CASTIGLIONI et al., 2020; KARKI et al., 2020).

O Bisfenol A (BPA) é um CEC sintético desregulador endócrino amplamente utilizado em resinas epóxi e em policarbonatos (NAVEIRA et al., 2021; POKKILADATHU et al., 2022). Essa substância é encontrada em produtos como recipientes de alimentos e aparelhos elétricos (GEENS et al., 2012). Como o BPA não se degrada facilmente, pode se acumular no organismo humano, causando sérios problemas nos sistemas reprodutivo, imunológico, cardiovascular (DONG et al., 2018). Em sistemas aquáticos o BPA tem sido encontrado em concentrações variando entre ng L^{-1} e mg L^{-1} (STAPLES et al., 2018; WU; SEEBACHER, 2020). Estudos têm demonstrado que a exposição em conjunto de MPs e BPA à moluscos e camarões é mais tóxica que a exposição destes poluentes sozinhos (HAN et al., 2022; TANG et al., 2022).

Hirai et al. (2011) estabeleceram os primeiros estudos sobre a concentração de BPA em MPs, e encontraram concentrações variando entre 1 a $729,9 \text{ ng g}^{-1}$. Em outro estudo, foi analisado como a presença de MPs não suspensos (partículas de poliamida, que se agregaram na superfície da água ou se depositaram) modifica os efeitos agudos do poluente ambiental BPA no zooplâncton de água doce (*Daphnia magna*) (REHSE et al., 2018). Estudos de sorção de BPAs em MPs de policloreto de vinila foram conduzidos por Wu et. al (2019), e foi constatado um processo de sorção de BPA de $0,19 \pm 0,02 \text{ mg g}^{-1}$ empregando esse polímero na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

A atrazina (ATZ) é um herbicida aplicado no controle de ervas daninhas, e é utilizada em diversas culturas, dentre as quais pode-se citar milho e cana-de-açúcar (HERNANDES et al., 2022), porém essa substância causa impactos aos organismos autotróficos inibindo processos de fotossíntese (LIU et al., 2021). Em humanos a ATZ pode interromper vários processos físicos e biológicos (SADEGHNIA et al., 2021; STRADTMAN; FREEMAN, 2021; ZHU et al., 2021). No Brasil, a ATZ vem sendo encontrada constantemente em ambientes aquáticos (DIAS et al., 2018). Por causa de sua característica de baixa biodegradabilidade a ATZ pode ser detectada em amostras de água potável e até em urina de mulheres grávidas (ROSTAMI et al., 2021). Apesar de seus riscos a ATZ ainda é largamente utilizada em países como Argentina, China, Brasil,

Estados Unidos, e Irã (SHIRMARDI et al., 2016; SILVA et al., 2017).

Estudos de interação dos MPs têm sido conduzidos para ATZ, sendo que em pesquisas recentes, foi constatada a ligação de hidrogênio como uma das fontes de interação com os MPs (ZHAO et al., 2020; WANG et al., 2022). Segundo Wang et al. (2022) a capacidade de sorção da ATZ em MPs de poliestireno, polietileno, e polipropileno, expostos ao envelhecimento, são maiores que os mesmos MPs originais. Já Dias et al. (2023) estudaram a sorção da ATZ em MPs de poliamida, e constataram ao redor de 65% de dessorção, indicando que a ATZ possui preferência por ficar solubilizada em água. Dias et al. (2023), estudaram a sorção da ATZ em MPs de poliamida, e encontraram uma sorção de 20 % para este poluente.

A ametrina (AM) também é um herbicida da classe das triazinas, sendo bastante utilizada no combate de ervas daninhas, geralmente em plantações de abacaxi, banana, café, cana-de-açúcar, citros e milho (ORTIZ, 2021). A AM já foi encontrada em amostras de água e sedimentos do rio Corumbataí, em São Paulo (ARMAS et al., 2007), e no rio Pardo, em São Paulo (MACHADO et al., 2017). Todavia, não foram encontrados estudos até o momento sobre a interação de AM com MPs.

A progesterona (PG) é um hormônio presente no corpo humano responsável por ajudar a manter a gravidez, regular a maturação dos gametas, organizar o comportamento reprodutivo, e influenciar a espermatogênese (BERGMAN et al., 2013). O desequilíbrio da PG no corpo humano pode causar desordem no comportamento sexual, sistema reprodutivo, e problemas de infertilidade (UNUANE et al., 2011). A PG é comumente encontrada em ambiente aquáticos pois são excretadas pela urina (KASAMBALA et al., 2019; STRAUCH, 2011). Siri et. al (2021) estudaram a sorção de PG em MPs de polietileno, polipropileno, e poliestireno, e concluíram que a ingestão de hormônios por seres humanos pode ocorrer também ao se ingerir esses materiais, uma vez que as eficiências de sorção da PG nesses materiais, observado por esses autores, foram de $357,1 \mu\text{g g}^{-1}$ para o polietileno e poliestireno, e $322,6 \mu\text{g g}^{-1}$ para o polipropileno. Dias et al. (2023) estudaram a sorção de PG em MPs de poliamida, sendo observado um processo de sorção de 90% desse contaminante.

Até o presente momento, não foram localizados estudos relacionados com o processo de sorção entre os contaminantes AM, ATZ, BPA e PG com MFs de PES e CO, sendo, portanto, uma importante lacuna existente na literatura. Nesse sentido, a investigação de processos de sorção e de dessorção e avaliação do transporte desses compostos por MFs são plenamente justificáveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O propósito geral deste projeto consistiu em investigar a emissão de MFs em diferentes máquinas de lavar em residências em Curitiba e caracterizar esses resíduos, para então presumir como esses resíduos atingem os ambientes aquáticos. Além disso, fazer um estudo preliminar do processo de sorção de contaminantes de preocupação emergente em microfibras obtidas de poliéster e algodão, utilizadas na indústria têxtil.

2.2. Objetivos específicos

- Selecionar as fibras têxteis mais utilizadas como PES e CO adquiridas no mercado local e obter MFs a partir destas;
- Separar fibras têxteis com auxílio de peneiras de diferentes faixas de granulometria na saída de água de máquinas de lavar roupas residenciais. Avaliar as massas obtidas em relação ao volume total de água, e com relação à massa inicial de roupas;
- Caracterizar as fibras têxteis pelas técnicas de FTIR (ATR), e SEM. Utilizar as MFs adquiridas no mercado local para efeito de comparação;
- Caracterizar as cinzas obtidas pela técnica de SEM-EDS;
- Estudar o efeito de sorção de CECs nas MFs, utilizando a técnica de cromatografia a líquido com detector por arranjo de diodos (LC-DAD) na etapa de quantificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

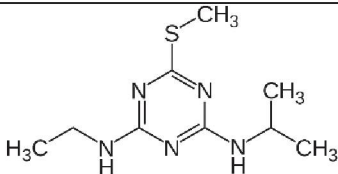
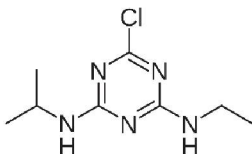
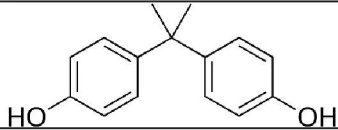
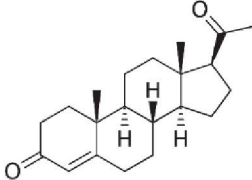
3.1. Materiais, reagentes, e soluções de trabalho

Os padrões utilizados para as determinações por LC-DAD (Cromatografia a Líquido-Detector por Arranjo de Diodos, do inglês *Liquid Chromatography-Diode Array Detector*) foram o bisfenol-A (BPA), atrazina (ATZ), progesterona (PG), e ametrina (AM), foram da marca Sigma-Aldrich com pureza superior a 98,0%, sendo que a ATZ utilizada foi da marca Chem Service, e com pureza 98,8%. As propriedades dessas substâncias estão na Quadro 1. Os solventes utilizados para o preparo de soluções e da fase móvel, metanol (MeOH) e acetonitrila (ACN), respectivamente, foram de grau HPLC fornecidos pela Merck, Carlo Erba ou J. T. Baker. As soluções intermediárias e soluções de trabalho foram preparadas com água ultrapura.

Antes da injeção no sistema cromatográfico, as soluções de trabalho foram filtradas em membranas descartáveis (PTFE) da marca Millipore de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade.

Todas as vidrarias utilizadas para preparo de soluções de trabalho foram lavadas com detergente neutro e posteriormente enxaguadas com água de torneira, água obtida por osmose reversa e água ultrapura. O material foi seco a temperatura ambiente, em local fechado para minimizar a presença de poeira.

QUADRO 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PADRÕES UTILIZADOS

Composto	Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 25 °C)	log K _{ow}
Ametrina (AM) ¹		227,33	209	2,63
Atrazina (ATZ) ²		215,68	33,0	2,70
Bisfenol A (BPA) ³		228,29	300	3,64
Progesterona (PG) ⁴		314,50	8,81	3,87

Fonte: ¹ Adaptado de DE SOUZA et al. (2019); ² Adaptado de CARMO et al. (2013); ³ Adaptado de STAPLES et al. (1998); ⁴ Adaptado de GUEDES-ALONSO et al. (2021)

3.2. Equipamentos

O sistema cromatográfico à líquido utilizado foi da marca Waters, disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (DQUI-UFPR), dotado de uma bomba quaternária (Waters 600E), degaseificador (In Line AF), controlador de temperatura (Module II), amostrador automático (Waters 717 Plus), detector por arranjo de diodos (DAD, Waters 2998), e software Empower2.

A água utilizada para o preparo de soluções e lavagem de vidrarias foi obtida pelo equipamento de osmose reversa (Quimis, modelo Q842-210), sendo purificada por um equipamento da marca Millipore (modelo Simplicity UV), obtendo-se água com uma resistividade superior a 18 M Ω cm, denominada no presente trabalho como água ultrapura.

As análises de infravermelho foram conduzidas no Espectrômetro Bruker, modelo Vertex70, com uma faixa espectral de 600-4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, 16 scans, no modo ATR com cristal de Ge.

A morfologia dos resíduos com a análise elementar detalhada foi realizada pelo Microscópio Eletrônica de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, com sistema de análise por EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD (Detector de Deriva de Silício, do inglês *Silicon Drift Detectors*) de 80 mm², com capacidade de ampliação de até 300 kX. Antes do SEM-EDS todas as amostras foram depositadas em uma camada de ouro no suporte de análise.

Os resíduos obtidos pós lavagem de roupas foram pesados em balança analítica da marca BEL, modelo MG214i, com precisão de 0,1 mg. Os padrões feitos para o estudo de sorção foram pesados numa balança analítica com precisão $\pm 0,1$ mg Scientech (SA 210).

Para obter imagens das MFs, foi empregado um microscópio ótico (RoHS, Inskam-307), com ampliação aproximada de vinte vezes.

Foram utilizados outros equipamentos e materiais auxiliares disponíveis no Grupo de Química Ambiental da UFPR (GQA-UFPR) como micropipetas, vidrarias, estufa, mufla, ultrassom, agitador orbital, balança comum ($\pm 0,01$ kg), entre outros.

3.3. Obtenção das MFs e determinação de cinzas

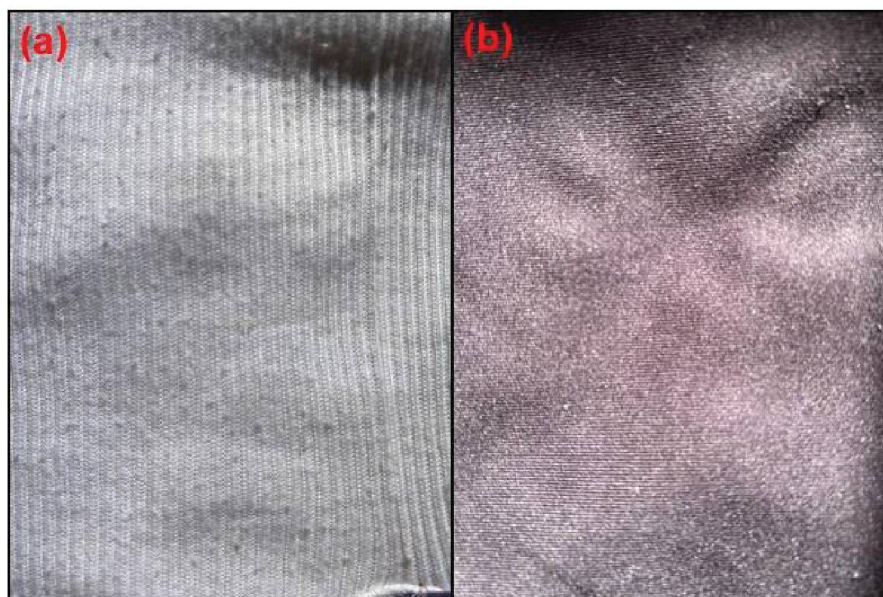
Inicialmente foi definida uma determinada marca de sabão em pó adquirida no mercado local. Contudo, com o decorrer do trabalho essa marca não estava mais disponível e uma segunda marca foi definida para a continuidade do estudo. Apesar da troca das marcas, a composição dos sabões foram as mesmas, contendo em suas formulações Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio, tamponantes, enzimas, branqueador óptico, corante e fragrância.

Três diferentes máquinas de lavar que possuem o carregamento de roupas na parte

superior (do inglês, *top load*), de marcas diferentes foram selecionadas para o trabalho, designadas no presente trabalho como máquinas A, B e C, sendo as máquinas com painéis de operação A e C manuais, e B automático. A princípio, para determinação da vazão de água em cada máquina de lavar, com o auxílio de um cronômetro foi estipulado quantos minutos se levaria para encher de água um balde de 1,0 L, os resultados estão presentes no Quadro 2. O Quadro 2 mostra as condições de lavagens que as roupas foram submetidas, bem como as marcas das máquinas A, B e C e o tempo aproximado de uso.

As roupas escolhidas para o estudo foram de PES e CO, de acordo com o uso da casa, com tempos de usos variados, e nenhuma delas era lavada pela primeira vez, e continham *pilling* em sua superfície (Figura 8), sendo que nas roupas de CO era observado o *pilling* em maior evidência do que as de PES. Nas roupas da máquina A eram contaminadas com resíduo de saibro, já que seus usuários praticavam tênis, enquanto as roupas da máquinas B e C eram contaminadas com areia de praia e chácara, pois seus usuários iam frequentemente a praia e chácaras.

FIGURA 8 – EXEMPLOS DE DOIS TECIDOS DE ROUPAS COM *PILLING* (a) CO E (b) PES UTILIZADOS NA LAVAGEM



FONTE: a autora (2023).

Anteriormente à lavagem das roupas, as MFs retidas no filtro interno da máquina de lavar foram retiradas, limpando-se assim o meio de estudo. A máquina de lavar foi submetida primeiramente à um único ciclo de lavagem apenas com água, utilizando o volume mínimo para a lavagem, visando diminuir a quantidade de resíduos no interior da máquina. Em seguida, foi efetuada uma lavagem na ausência de roupas, sendo adicionada uma massa de 100 g de sabão em pó, de acordo com o uso cotidiano nas máquinas A, B e C. Essa massa de sabão foi fixada para as etapas posteriores do estudo, fazendo uso de

3,00 kg de roupas, além de não utilizar amaciante no final do processo de lavagem. Todo o volume foi passado através de um conjunto sequencial de peneiras da marca Bronzinox de 106 μm (140 *mesh*) e 25 μm (500 *mesh*), respectivamente, como mostrado na Figura 9.

QUADRO 2 - CONDIÇÕES DE LAVAGEM DE ROUPAS DAS MÁQUINAS A, B, E C.

	Máquina A	Máquina B	Máquina C
Marca / modelo (tempo de uso em anos)	Brastemp / Mondial (30)	Electrolux / LT12F (10)	Consul / Maré Super (20)
Volume de água total (L)	150	127	97
Vazão da água (L min^{-1})	20	22	25
Etapas de lavagem	5	5	3
Rotação de centrifugação (rpm)	Não disponível	750	750
Tempo de lavagem (min)	78	69	73

FONTE: a autora (2023).

FIGURA 9 – CONJUNTO DE PENEIRAS PARA O PENEIRAMENTO DA ÁGUA PARA OBTENÇÃO DAS MFs



FONTE: a autora (2021).

Após a passagem de todo o volume de água contendo o sabão, as peneiras foram borrifadas com água nas laterais e na malha, e mantidas em local fechado para secagem de modo a minimizar possíveis perdas, ou mesmo a queda de partículas. Os resíduos foram cuidadosamente removidos com um pincel macio, e transferidos para recipientes de policarbonato, os quais foram mantidos fechados. A massa seca foi pesada utilizando uma balança analítica.

Em seguida, com as mesmas peneiras devidamente limpas e secas, o mesmo procedimento foi repetido de forma similar, porém na presença de cerca de 3,00 kg de roupas de PES e/ou CO, como informado inicialmente. As MFs foram coletadas da mesma forma, sendo determinadas a temperatura ambiente e a temperatura da água utilizada. Nesse caso, cabe informar, que já a partir do primeiro jato da água de lavagem, em aproximadamente 4 segundos, a peneira de 25 µm sofria entupimento da malha em função dos resíduos. Assim, foi empregado um pincel macio para auxiliar na liberação da água aprisionada na peneira, durante todo o processo. Após a passagem de todo o volume, as peneiras foram borrifadas com água e secas como anteriormente. Posteriormente foram determinadas as massas de resíduos originárias de cada uma das peneiras. As amostras foram guardadas em frascos de polycarbonato fechados para evitar a deposição de fibras e poeiras originárias do ar, sendo determinadas as massas com precisão de 0,1 mg, ou menos, de acordo com a disponibilidade da massa das amostras.

Para a determinação de cinzas foram utilizados cadinhos pré-calcinados a 550 °C em um forno mufla e previamente tarados, sendo pesadas massas de cerca de 100 mg das amostras de MFs devidamente homogeneizadas. Cabe informar que foram utilizados apenas os resíduos provenientes da peneira de 25 µm. As amostras foram pré-calcinadas em bico de Bunsen, até a mudança de coloração para acinzentada, sendo em seguida os cadinhos mantidos em uma mufla a 550 °C por 2 horas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985; EMBRAPA, 2010). As cinzas obtidas, com uma coloração esbranquiçada, foram mantidas em um dessecador para seu resfriamento, e em seguida pesadas em uma balança analítica com precisão de ± 0,1 mg, sendo as determinações efetuadas em triplicata. A porcentagem de cinzas foi calculada conforme a Equação 1.

$$\%Cinzas = \frac{\text{massa de cinzas} \times 100}{\text{massa da amostra}} \quad (1)$$

Dessa forma, para a estimativa da quantidade de MFs obtidas, foi considerada a quantidade de matéria inorgânica presente na amostra, a partir da média das triplicatas das cinzas obtidas para cada amostra, e subtraída da quantidade de resíduos obtidos na peneira de 25 µm.

3.4. Estudo cromatográfico

Inicialmente foram preparadas soluções estoque de padrões de BPA, PG, estradiol, diuron, triclosan, ATZ, e AM em concentrações de 500 mg L⁻¹ em metanol grau HPLC, e após o preparo foram mantidas à -18 °C. A partir desses padrões foram preparadas soluções aquosas intermediárias de 5,00 mg L⁻¹ para o preparo da solução de trabalho. Foram feitos experimentos para determinar as melhores condições de separação

cromatográfica, utilizando soluções contendo BPA, PG, estradiol, diuron, triclosan, e ATZ na concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente foi definido continuar a utilizar a ATZ, BPA, PG, e AM na mistura, em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, a mistura foi previamente filtrada com uma membrana de PTFE com $4 \mu\text{m}$ de porosidade antes do estudo cromatográfico.

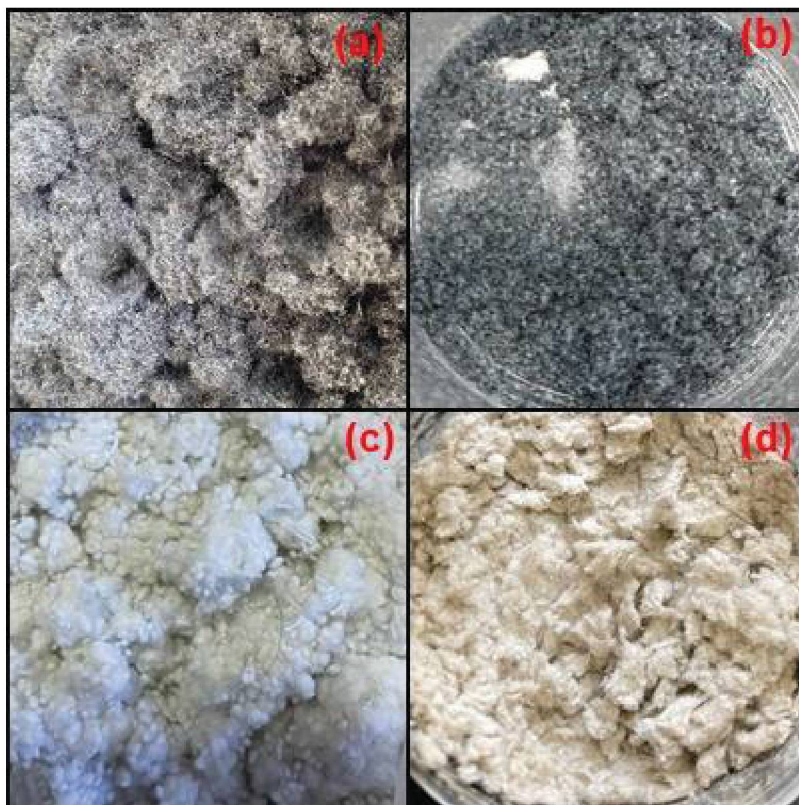
As condições cromatográficas inicialmente utilizadas para a determinação de BPA, PG, estradiol, diuron, triclosan, e ATZ foram de ACN: água (60:40 v v⁻¹ e 70:30 v v⁻¹), com vazões de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e injeções de $20 \mu\text{L}$, empregando soluções de $250 \mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente foram utilizadas soluções de ATZ, BPA, diuron, e estradiol, e estas foram analisadas separadamente, e em mistura, em condição de ACN e água 50:50 v v⁻¹, com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e injeção de $20 \mu\text{L}$, com soluções de $250 \mu\text{g L}^{-1}$. Também foram determinados BPA, PG, estradiol, triclosan, e ATZ, em mistura e individualmente em condição de ACN e água 65:35 v v⁻¹, com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e injeção de $20 \mu\text{L}$ de amostra, em soluções de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. E por fim, nessa mesma condição, foi avaliada uma mistura contendo AM, ATZ, BPA e PG. A coluna cromatográfica utilizada foi de fase de octadecilsilano (C_{18}) da marca Phenomenex com dimensões de $4,6 \times 250 \text{ mm}$, com diâmetro médio de partícula de $4 \mu\text{m}$, acoplada à uma pré-coluna da mesma fase.

3.5. Confecção das microfibras para estudo de sorção

Foram comprados fios comerciais de CO e PES no comércio local de Curitiba, sendo que esses fios foram submetidos à análise utilizando FTIR no modo ATR. Os fios foram triturados com um cortador de tecido circular, em cima de uma tábua, visando obter a máxima quantidade possível de MFs (Figura 10).

Esses emaranhados de fios foram colocados num béquer de 500 mL com água ultrapura, e peneirados em peneiras de $106 \mu\text{m}$ e de $25 \mu\text{m}$, de forma similar ao que está apresentado na Figura 8. Após o peneiramento foi adicionada água mais duas vezes, com finalidade de abrir o emaranhado de fibras e liberar mais MFs. Na primeira peneira ficaram retidos os fios maiores, e na segunda peneira estiveram presentes as microfibras. As MFs foram secas em temperatura ambiente. As MFs coletadas, apresentaram um aspecto de pó (Figura 10).

FIGURA 10 – FIBRAS DE CO E PES UTILIZADAS NO ESTUDO DE SORÇÃO ANTES E APÓS O PENEIRAMENTO NAS PENEIRAS



FONTE: a autora (2023).

LEGENDA: Fibras de PES (a) e CO (c) antes de serem peneiradas, e MFs de PES (b) e CO (d) após o peneiramento das fibras.

Vale ressaltar que os resíduos que restaram na peneira de 106 μm também foram mantidos para secar, e foram triturados novamente com o cortador de tecido circular, com a finalidade de se obter mais MFs deste fio ao se repetir o mesmo processo com os fios em um tamanho menor. O tamanho das MFs geradas, bem como sua composição visual foram caracterizados por FTIR e SEM.

3.6. Estudo de sorção em algodão e poliéster

Com a finalidade de se verificar o potencial de sorção dessas fibras com BPA, AM, ATZ, e PG, foram realizados experimentos em triplicata com uma mistura de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ desses poluentes por 30 min, 1h, 1h 30min, 2h, 2h 30min, 4h, 6h, 8h, 10h e 12 h, em temperatura ambiente de 28°C . Para tal foram adicionados em béqueres de 100 mL uma massa de 500 mg de MFs e 100 mL de solução contendo os quatro compostos. Em um outro béquer, com finalidade de comparação não foram adicionadas MFs, apenas os analitos, sendo que o sistema foi deixado sob agitação num agitador orbital a 200 rpm, com a finalidade de verificar a sorção destes no vidro do béquer. A cada tempo estipulado cerca de 1,0 mL de solução foi coletada e filtrada com uma membrana de PTFE com $0,45 \mu\text{m}$ de

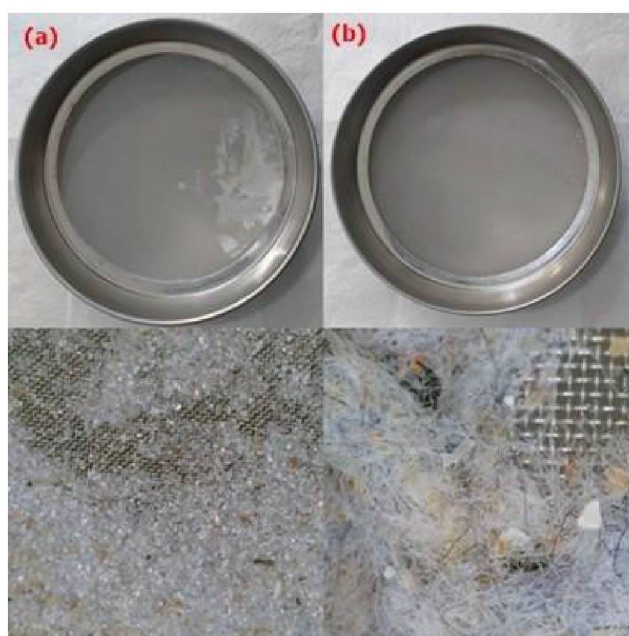
porosidade e armazenada a 4 °C por no máximo 5 dias para a determinação estipulada de acordo com o subitem 3.4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Obtenção de resíduos das lavagens de roupas

Cabe ressaltar que a primeira etapa efetuada na ausência de roupas, teve como finalidade verificar se havia resíduos, os quais seriam devidos às lavagens anteriores, e possivelmente do próprio sabão em pó. Foram observados resíduos em ambas as peneiras conforme apresentado na Figura 11.

FIGURA 11 - MASSAS DE RESÍDUOS PROVENIENTE DA LAVAGEM DA PROVA EM BRANCO



FONTE: a autora (2021).

LEGENDA: (a) Peneira de 25 μm e seu respectivo resíduo; (b) Peneira de 106 μm e seu respectivo resíduo. Essa avaliação foi efetuada após os três ciclos de lavagem, e secagem (temperatura ambiente) contendo 100 g de sabão em pó, adicionado inicialmente. As duas fotos na parte inferior, foram ampliadas em aproximadamente 20 X, com um microscópio ótico.

Conforme pode ser observado, há uma considerável quantidade de fibras, e aparentemente matéria mineral em ambas as peneiras, especialmente na peneira de 25 μm de abertura (Figura 10a). Ao tentar incinerar o resíduo presente na peneira de 25 μm , foi constatado que se tratava de matéria mineral, indicando ser proveniente do próprio sabão em pó, ou de resíduos minerais provenientes do encanamento residencial, ou mesmo resíduos minerais provenientes de lavagens anteriores presentes no interior das máquinas de lavar. Esse problema já foi constatado anteriormente na literatura, onde se pode levar à erros no cálculo de emissão de MFs se não considerado o resíduo de matéria inorgânica do sabão em pó (DE FALCO et al., 2018). Desse modo foi realizada a determinação de cinzas nos resíduos, com a finalidade de investigar a proporção de

composição mineral e orgânica deste material. Cabe salientar que o resíduo retido na peneira de 25 μm (P-25), sob o ponto de vista ambiental e toxicológico, apresenta uma maior relevância em virtude de possuir uma maior área superficial, e, portanto, ser mais suscetível por processos de sorção e transporte de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em matrizes ambientais aquosas (DELLE SITE, 2001; WAGNER; LAMBERT, 2018).

A massa de roupas foi fixada em aproximadamente 3,00 kg, em virtude de experimentos qualitativos demonstrarem uma massa considerável de resíduos, o que permitiria realizar os futuros ensaios de caracterização comparativos, bem como possibilitar determinar a quantidade de cinzas devido à matéria mineral.

Na máquina A foram conduzidos cinco experimentos com uma mistura de PES e CO nomeados como A1, A2, A3, A4, A5, três experimentos apenas com roupas de CO nomeados como A6-CO, A7-CO, e A8-CO, e três experimentos com PES nomeados A9-PES, A10-PES, e A11-PES. Cabe comentar que as peças de roupas empregadas não foram necessariamente as mesmas, tendo sido apenas fixadas massas similares (ao redor de 3,00 kg), bem como o conteúdo de PES ou CO, de acordo com as etiquetas das roupas.

Na máquina B, foram conduzidos cinco experimentos com uma mistura de PES e CO nomeados como B1, B2, B3, B4, B5, três experimentos apenas com roupas de CO nomeados como B6-CO, B7-CO, e B8-CO, e três experimentos com PES (B9-PES, B10-PES, e B11-PES), as massas de roupa sendo cerca de 3,00 kg em cada lavagem (uma pequena quantidade de massa de roupa da massa total, cerca de 2,5%, continha elastano de acordo com a etiqueta).

E por fim, na máquina C, foram conduzidos cinco experimentos, C1, C2, C3, C4, C5, três lavagens com apenas roupas contendo CO (C6-CO, C7-CO, C8-CO) e três lavagens com apenas PES (C9-PES, C10-PES, C11-PES), cabendo ressaltar que o conjunto de roupas utilizados para lavar nesta máquina foi o mesmo utilizado para a máquina B.

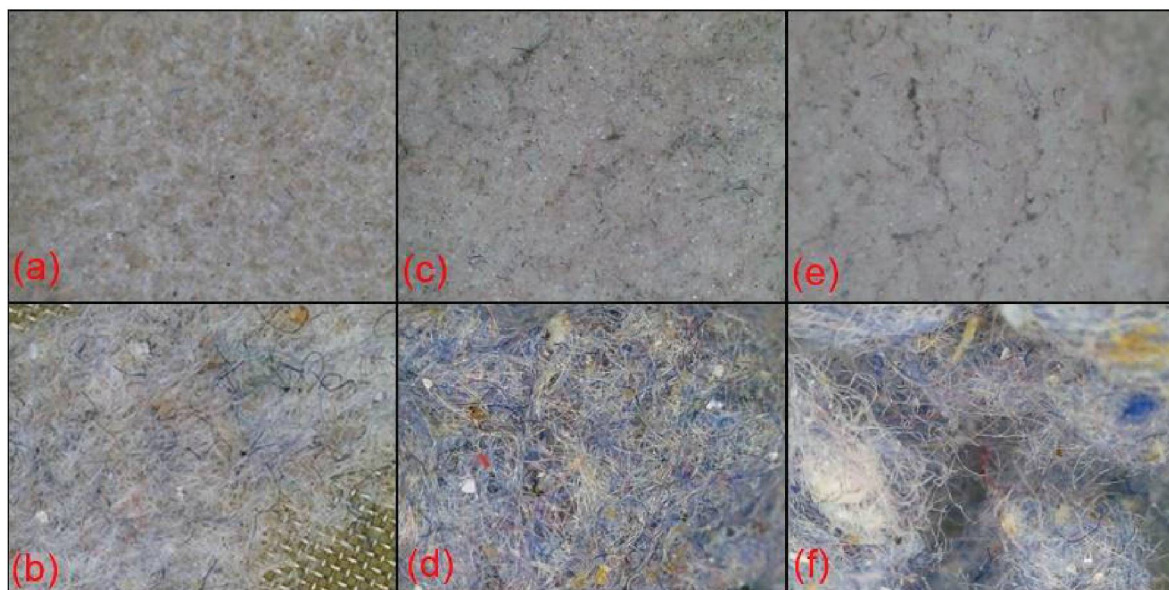
As condições para as máquinas, massas de roupas, resíduos da prova em branco, temperaturas ambientes, resíduos obtidos, para os experimentos realizados nas máquinas A, B, C estão presentes na Tabela 1. Na Figura 12 são mostrados os resíduos obtidos, referentes aos experimentos A1, B1, e C1, sendo que para os demais experimentos os resultados obtidos foram similares.

TABELA 1 – CONDIÇÕES PARA OBTENÇÃO DE MICROFIBRAS E MASSAS DE MICROFIBRAS OBTIDAS PELAS LAVAGENS DE ROUPAS

Experimento	Massa total de roupas (kg)	Massa de PES (kg)	Massa de CO (kg)	Temperatura ambiente (°C)	Temperatura da água (°C)	Resíduo da prova em branco (g)		Massa de resíduos total (g)	
						P-106	P-25	P-106	P-25
A1	3,14	2,61	0,53	21	18	0,010	0,179	0,154	1,807
A2	3,11	2,46	0,65	19	17	0,017	0,138	0,146	2,257
A3	3,02	1,88	1,14	25	22	0,032	0,086	0,219	1,763
A4	3,09	2,10	0,99	27	25	0,010	0,026	0,189	2,332
A5	3,04	1,63	1,41	23	21	0,017	0,002	0,122	0,731
A6-CO	3,04	0	3,04	22	20	0,044	0,132	0,269	2,325
A7-CO	2,99	0	2,99	23	23	0,038	0,107	0,266	2,233
A8-CO	3,00	0	3,00	26	25	0,030	0,024	0,258	0,326
A9-PES	2,96	2,96	0	21	22	0,024	0,078	0,056	0,806
A10-PES	3,09	3,09	0	28	26	0,011	0,019	0,092	0,371
A11-PES	3,06	3,06	0	27	25	0,028	0,033	0,083	0,242
B1	3,17	1,04	2,04	24	22	0,007	0,012	0,121	1,611
B2	3,17	1,04	2,04	17	15	0,056	0,027	0,371	0,585
B3	3,17	1,04	2,04	16	13	0,010	0,036	0,259	0,766
B4	2,95	0,83	2,04	24	21	0,014	0,050	0,325	1,096
B5	2,95	0,83	2,04	28	26	0,004	0,020	0,517	0,551
B6-CO	2,70	0	2,70	15	12	0,016	0,132	0,386	0,132
B7-CO	2,70	0	2,70	15	12	0,041	0,027	0,274	0,118
B8-CO	2,70	0	2,70	27	25	0,009	0,015	0,196	0,061
B9-PES	2,63	2,63	0	26	23	0,007	0,001	0,069	0,024
B10-PES	2,63	2,63	0	26	24	0,008	0,002	0,072	0,011
B11-PES	2,63	2,63	0	28	25	0,007	0,017	0,161	0,019
C1	3,17	1,04	2,04	24	21	0,022	0,066	0,081	0,378
C2	3,17	1,04	2,04	21	19	0,022	0,079	0,061	0,802
C3	3,17	1,04	2,04	26	23	0,021	0,096	0,117	0,762
C4	2,95	0,83	2,04	20	19	0,017	0,041	0,099	0,745
C5	2,95	0,83	2,04	22	20	0,061	0,021	0,060	0,021
C6-CO	2,70	0	2,70	29	26	0,038	0,051	0,068	0,239
C7-CO	2,70	0	2,70	29	26	0,009	0,011	0,048	0,431
C8-CO	2,70	0	2,70	20	18	0,014	0,010	0,063	0,589
C9-PES	2,63	2,63	0	28	26	0,005	0,016	0,039	0,203
C10-PES	2,63	2,63	0	24	22	0,007	0,014	0,031	0,073
C11-PES	2,63	2,63	0	22	19	0,009	0,021	0,032	0,051

FONTE: a autora (2023).

FIGURA 12 - MASSAS RETIDAS PROVENIENTES DAS LAVAGENS NAS MÁQUINAS A,B,C



LEGENDA: Fotos dos resíduos obtidos pelas máquinas A, B e C nas peneiras de 25 μm e 106 μm , com ampliação de cerca de 20 X, empregando um microscópio ótico. Máquina A: (a) 25 μm , (b) 106 μm ; máquina B: (c) 25 μm , (d) 106 μm ; máquina C: (e) 25 μm , (f) 106 μm .

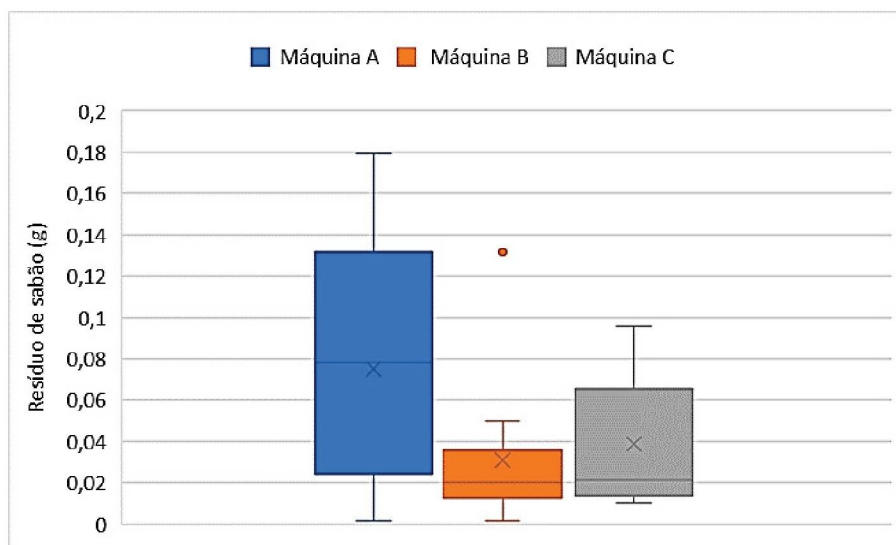
Em ambas as peneiras foi possível constatar uma quantidade de resíduos de lavagem de roupa, superior ao que foi observado para a prova em branco, demonstrando a procedência das MFs das peças de roupas. No caso da peneira de 25 μm , após o término do experimento, não era possível identificar visualmente a malha da peneira (Figura 11).

Embora as massas de resíduos para a prova em branco (P-106), tenham sido pouco significativas, o mesmo não ocorreu para a P-25. Para os resíduos de sabão obtidos na P-25 foi utilizado o diagrama de caixa, para identificação de outliers, teste de ANOVA (Análise de Variância) com um nível de confiança de 95% com o intuito de avaliar a discrepância existente entre as médias de massas de sabão obtidas na P-25, e um gráfico de dispersão, para entender a correlação dos resíduos com a temperatura de obtenção.

A média para a máquina A dentre os resíduos de sabão obtidos nos experimentos foi de 0,075 g, para a máquina B foi de 0,031 g, e para a máquina C foi de 0,039. Ao se analisar os dados por grupo o desvio padrão para as amostras da máquina A foi de 0,058 g, 0,036 g para máquina B, e 0,030 g para máquina C, sendo esses valores altos quando comparados com os valores médios, indicando que os valores obtidos estão bastante dispersos entre si, sendo o resíduo de 0,132 g (B6-CO) o valor que se caracteriza como outlier quando se comparado com os resíduos da máquina B (Figura 13). Ao se retirar este ponto o desvio padrão para os resíduos da máquina B foi de 0,015 g, e a média foi de 0,021

g sendo então considerado o menor valor de desvio padrão dentre estes, porém o desvio padrão ainda foi grande quando comparado ao valor médio.

FIGURA 13 – DIAGRAMA DE CAIXA DOS RESÍDUOS PRESENTES NA P-25

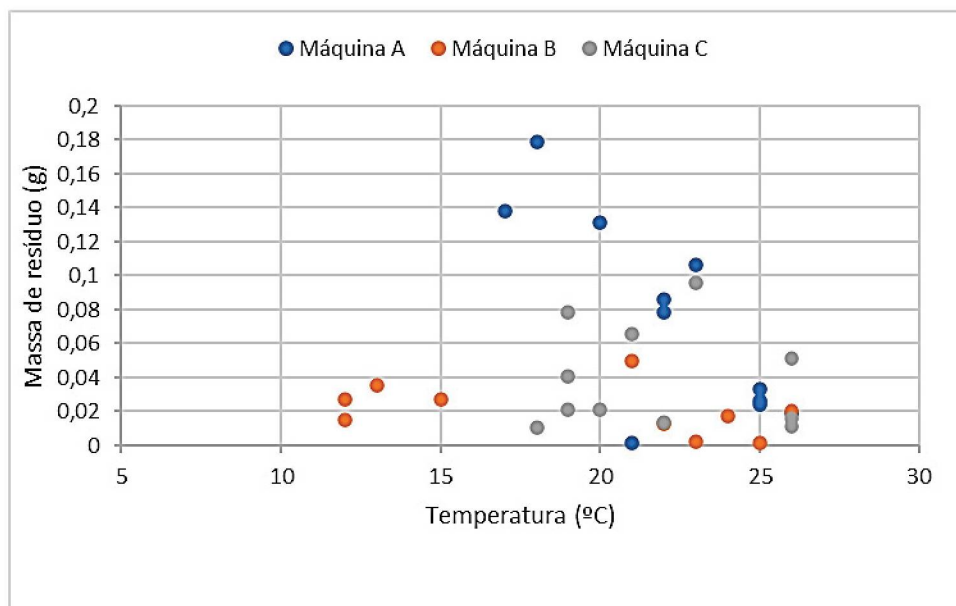


FONTE: a autora (2023).

O valor-P obtido para esses dados foi de 0,012. Uma vez que este valor foi menor que o valor de 0,05, há uma diferença significativa entre as amostras A, B, e C. Ao se realizar o teste F, foi obtido um resultado de $F = 5,13$, sendo o $F_{\text{crítico}} = 3,32$. Como o valor de F é maior do que o valor de $F_{\text{crítico}}$ a diferença entre as médias das máquinas é estaticamente significativa, ou seja, se o experimento fosse conduzido com mais máquinas de lavar, a diferença entre as médias de emissões de resíduos de sabão iria ocorrer com discrepância em relação a estas já obtidas.

Ao analisar a dispersão dos dados (Figura 14), considerando a temperatura da água utilizada nas lavagens e as massas dos resíduos obtidos, não foi possível inferir sobre uma possível relação entre os valores, visto que mesmo em temperaturas baixas, como em 15 °C, as massas de resíduo de sabão foram similares àquelas observadas em maiores temperaturas, entre 25 a 30 °C, aproximadamente.

FIGURA 14 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS MASSAS DOS RESÍDUOS OBTIDOS DA P-25 RELACIONADOS COM A TEMPERATURA



FONTE: a autora (2023).

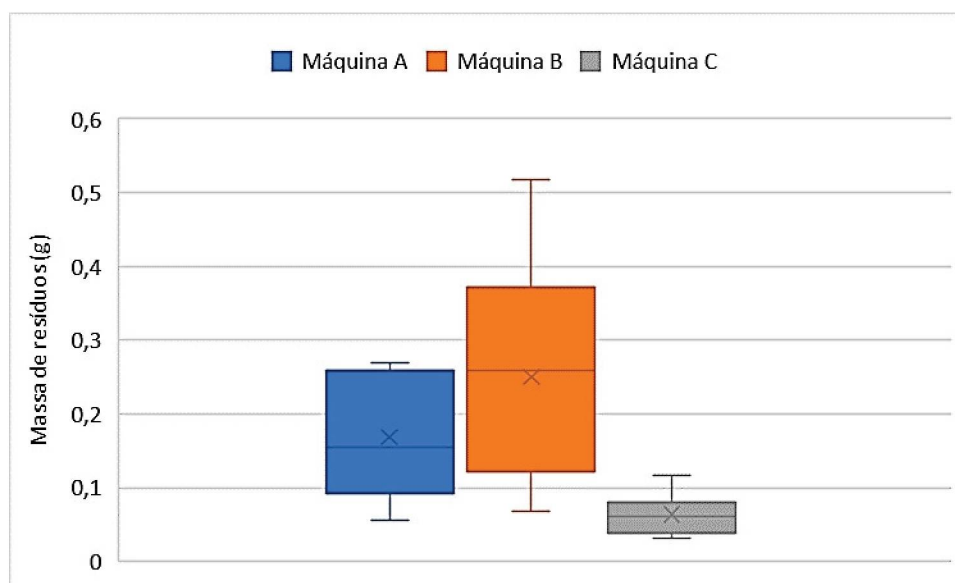
Essas variações nos resíduos provavelmente estejam relacionadas com os minerais originários do sabão em pó (DE FALCO et al., 2018), ou de outras fontes, como comentado anteriormente. As massas observadas para P-25, indica a importância de se conduzir a determinação de cinzas, de modo a proporcionar resultados de maior confiabilidade.

Apesar da menor relevância eco toxicológica, os resíduos de fibras da P-106 também foram levados em consideração, visto que devido a atividades físicas e químicas este resíduo pode se degradar ou se fragmentar formando MFs de menores dimensões (ATHEY et al., 2022; ROYER et al., 2021; ZHANG et al., 2021), podendo ser transportados por meio dos ambientes aquáticos (SILVA; NANNY, 2020). Sait et al. (2021) fizeram a exposição de fibra de PET ao equivalente a 5 e 10 meses de radiação ultravioleta (UV) correspondendo a 4 e 7 anos de irradiação de UV na Europa, e notaram uma grande fragmentação deste material, originando-se MFs, e esta degradação pode ser ainda mais rápida quando somados aos diversos efeitos que ocorrem na biota aquática. Além disso, esses autores observaram um aumento na concentração de BPA variando entre 4,3 e 501 ng L⁻¹ no meio estudado com a degradação do PET.

Como realizado anteriormente, os resíduos de fibras da P-106 foram tratados usando diagrama de caixa, para identificação de outliers, teste de ANOVA (Análise de Variância) com um nível de confiança de 95% com o intuito de avaliar a discrepância existente entre as médias de massas de resíduos obtidas na P-106, e um gráfico de dispersão, para entender a correlação dos resíduos com a temperatura de obtenção.

A média de massa para as fibras obtidas na P-106 para a máquina A foi de 0,169 g, para a máquina B 0,250 g, e máquina C de 0,0636 g, com os valores de desvio padrão de 0,077 g, 0,142 g, e 0,027 g, respectivamente. Com base no diagrama de caixas (Figura 15) não foram identificados outliers, logo todos os valores foram considerados nas análises estatísticas a seguir.

FIGURA 15 – DIAGRAMA DE CAIXA DOS RESÍDUOS DE FIBRAS NA P-106

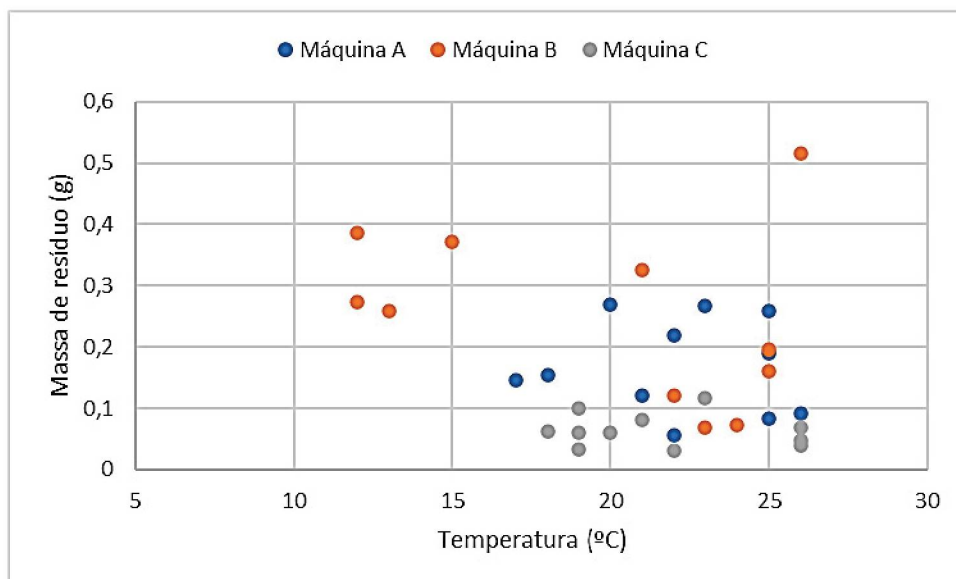


FONTE: a autora (2023).

Ao se realizar a ANOVA foi obtido o valor de p igual a 0,0003, como este valor foi inferior a $\alpha = 0,05$ a diferença entre as amostras das três máquinas é significativa. O teste F foi realizado com um $F_{\text{crítico}} = 3,32$, e o valor de F foi de 10,69. Como o valor de F é maior do que de $F_{\text{crítico}}$ pode-se inferir que os valores médios observados para as máquinas A, B, e C diferiram entre si, e que se o mesmo experimento fosse conduzido utilizando outras máquinas de lavar, a massa de resíduo de fibra obtidas para a P-106 ainda iria variar.

Estes resíduos também foram analisados frente a temperatura no momento da realização das coletas de MFs (Figura 16). Como esperado, devido as médias obtidas a máquina B emitiu mais massa em fibras, seguido da máquina A, e a máquina C, portanto, gerou menor massa em fibras. Não foi possível observar uma relação com a temperatura e esses resíduos nas máquinas A, B, e C, visto que os valores obtidos com as variações de temperaturas foram discrepantes.

FIGURA 16 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS MASSAS DE FIBRAS OBTIDAS NA P-106 RELACIONADO COM A TEMPERATURA



FONTE: a autora (2023).

Para se estimar a massa líquida de MFs provenientes das lavagens das peças de roupas selecionadas, foi realizada a determinação de cinzas nas amostras de MFs das peneiras de 25 μm , e as médias da porcentagem de cinzas foram obtidas para as máquinas A, B e C (Tabela 2). Na determinação de cinzas ocorre a carbonização de material orgânico por meio de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, permanecendo apenas conteúdo mineral na amostra (EMBRAPA, 2010). Cinzas é o nome dado ao resíduo do aquecimento do produto em temperaturas próximas a 550 °C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

TABELA 2 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE CINZAS DAS MFs OBTIDAS NA P-25

Experimento	Teor médio de cinzas (%)
A1	30,8 ± 0,5
A2	34,1 ± 0,4
A3	63 ± 1
A4	25,0 ± 0,4
A5	36 ± 1
A6-CO	56,2 ± 0,3
A7-CO	49 ± 1
A8-CO	43,2 ± 0,9
A9-PES	32 ± 11
A10-PES	67 ± 3
A11-PES	40,9 ± 0,9
B1	91,8 ± 0,8
B2	91,1 ± 0,6
B3	86 ± 2
B4	96,4 ± 0,4
B5*	81
B6-CO	22 ± 1
B7-CO*	16
B8-CO*	41
B9-PES*	36
B10-PES**	38
B11-PES**	41
C1	96,3 ± 0,5
C2	94 ± 2
C3	92,5 ± 0,2
C4	48 ± 1
C5*	43
C6-CO*	68
C7-CO	49 ± 2
C8-CO	53,8 ± 0,9
C9-PES *	32
C10-PES**	40
C11-PES**	48

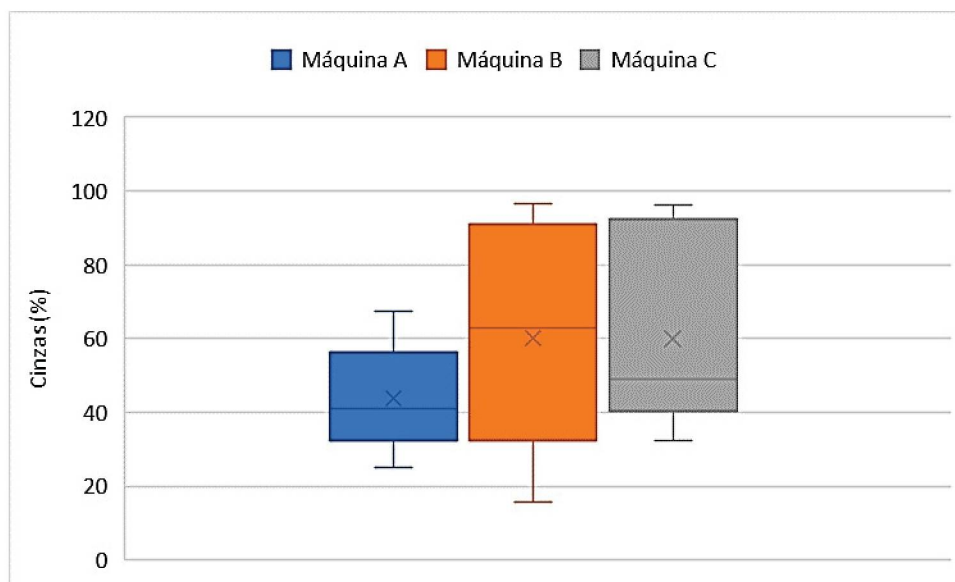
FONTE: a autora (2023).

LEGENDA: (*) experimento feito em duplicata (**) experimento feito uma única vez.

O teor médio de cinzas para as amostras da máquina A foi de 43 %, com o desvio padrão de 14 %, para máquina B a média foi de 60 % e o desvio padrão 30 %, e para a

máquina C a média foi de 60 % e desvio padrão de 24 %, esses valores podem ser melhor observados no diagrama de caixas (Figura 17), onde é possível constatar que não há valor de outlier, porém há um alto valor de desvio padrão frente aos valores médios obtidos.

FIGURA 17 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS PORCENTAGENS DE CINZAS OBTIDAS A PARTIR DAS AMOSTRAS DA P-25

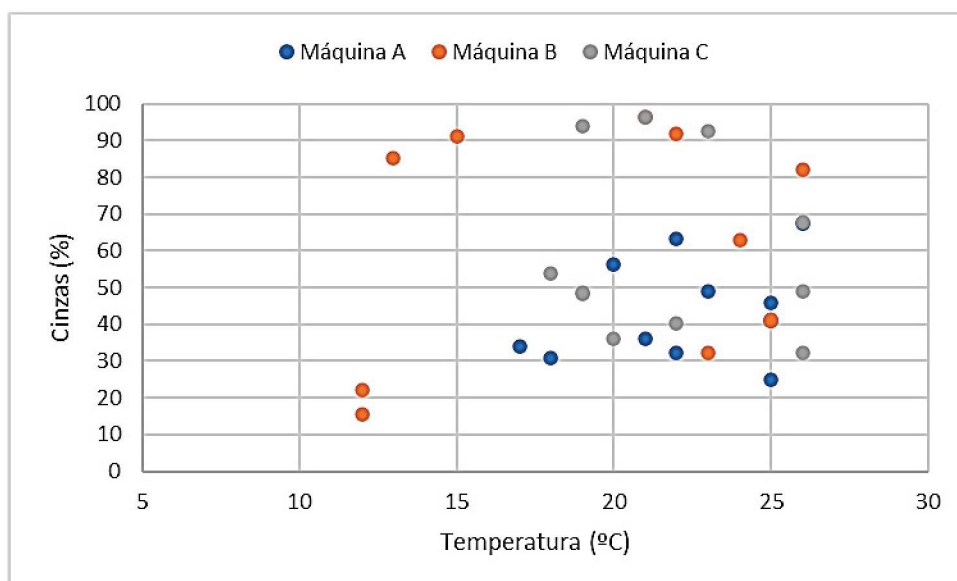


FONTE: a autora (2023).

Para esses resultados também foi realizada a ANOVA com um nível de 95 % de confiança a fim de verificar se os valores médios obtidos apresentavam diferenças significativas entre si. O valor de p obtido foi de 0,20, como esse valor foi maior de que $\alpha = 0,05$, indica que não há diferença significativa entre as médias obtidas nas amostras das máquinas A, B, e C.

Na Figura 18 é possível observar que não houve relação entre a porcentagem de cinzas e temperatura da água, considerando a dissolução de sais inorgânicos do sabão em pó durante as lavagens, visto que os valores, em sua maioria, estão entre 25 a 65 % de cinzas, e as variações aparentemente foram aleatórias. Além disso os valores mais elevados de material inorgânico foram constatados para as máquinas B e C, independente da temperatura.

FIGURA 18 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DA PORCENTAGEM DE CINZAS OBTIDOS POR MEIO DOS RESÍDUOS DA P-25 RELACIONADOS COM A TEMPERATURA

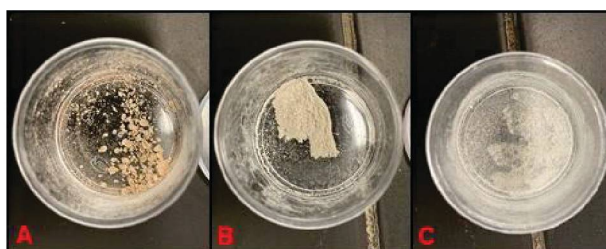


FONTE: a autora (2023).

Durante a determinação de cinzas para as amostras obtidas pela máquina A, na etapa de pré-calcinação, foram verificadas fumaças escuras, e odor característico de polímero queimado, e o mesmo não foi observado para as amostras B e C. Antes da determinação de cinzas, todas as amostras tinham uma coloração esbranquiçada e após a calcinação, as amostras A apresentaram uma tonalidade amarelada, enquanto as amostras B e C tiveram uma coloração cinza clara (Figura 19), sugerindo uma diferença de composição das amostras estudadas.

Entretanto, a média de teor de cinzas para as amostras obtidas nas máquinas B e C foram as mesmas. Este fato pode ser explicado pois durante as lavagens foram utilizados os mesmos conjuntos de roupas, dos mesmos usuários, nestas duas máquinas, sugerindo que os resíduos de coletados também possuem relação com o uso dessas roupas, bem como os resíduos que ficam depositados em fibras das roupas.

FIGURA 19 – APARÊNCIA DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DAS MÁQUINAS A, B, E C APÓS A DETERMINAÇÃO DE CINZAS



FONTE: a autora (2022).

As máquinas de lavar podem acumular resíduos de acordo com os usos predominantes dos usuários, e estes resíduos podem comprometer a eficiência da lavagem de roupas (ELECTROLUX, 2011; CONSUL). Nesse sentido, cabe ressaltar que os usuários da máquina A são praticantes de tênis, o que implica na presença de matéria mineral finamente dividida de partículas de saibro, parcialmente retida na P-25, e em parte passando por essa peneira, o que foi verificado visualmente. Já para as máquinas B, e C, os usuários costumam ir à praia ou chácaras, tendo resíduos de areia em suas roupas. Esses fatores podem ter contribuído para os valores de cinzas, visto que para as amostras das máquinas B e C foram constatados valores médios nos teores de cinzas mais elevados do que aqueles observados para a máquina A. Isso pode ter sido ocasionado, pela elevada densidade das partículas de areia, em relação às MFs originárias dos tecidos.

Além do fato anterior, os sabões em pó são produzidos em composição de cerca de 70 % (m/m) de sais inorgânicos, e sua dissolução está diretamente ligada a granulometria das partículas (CHATEAU et al., 2005), e esse fato pode ter interferido na determinação de cinzas, visto que, como mencionado anteriormente na lavagem sem as roupas, houve a presença de resíduos de sabão pós lavagem, sendo que nem toda a massa de sabão em pó colocada nas máquinas foi dissolvida. As cinzas nas amostras representam basicamente os minerais encontrados, sendo que também podem consistir em resíduos usados durante o preparo da amostra (RAO; XIANG, 2009).

Na literatura é possível verificar teores de cinzas em tecidos de CO determinados em temperaturas de 500 a 600 °C variando de 1,32 a 2,5% (BAJWA et al., 2011; FIRMINO et al., 2005; MCCALL; JURGENS, 1951). Assim, se espera que na determinação de cinzas realizada boa parte dos resíduos inorgânicos obtidos não sejam provenientes do CO. Em outro trabalho, foi constatado para o PES, com base na determinação por termogravimetria em temperaturas entre 25 e 650 °C, uma perda de massa de 92,8 % na temperatura de 360 °C (GEHLEN et al., 2013), sugerindo mais uma vez uma elevada perda de massa devido a decomposição da matéria orgânica, e consequentemente um baixo teor de cinzas.

Dessa forma, optou-se no presente estudo, em estimar a concentração de MFs emitidas por lavagem das roupas e coletadas nas P-25, por meio da determinação dos teores de cinzas em relação à cada uma das amostras (Tabela 3). Assim, não foram consideradas as massas de resíduos determinadas pela lavagem do interior das máquinas de lavar, como se fossem provas em branco, especialmente pelas elevadas variações que foram observadas.

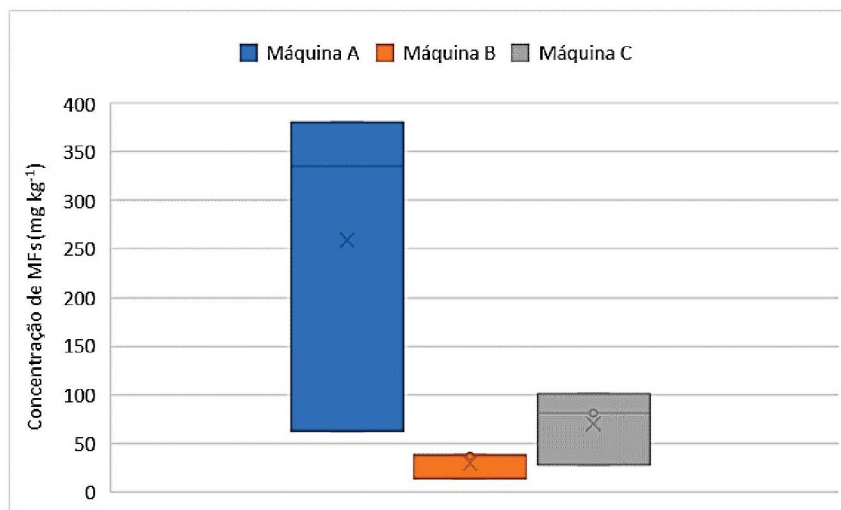
TABELA 3 – ESTIMATIVAS OBTIDAS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE MFs

Experimento	Massa de roupas lavadas (kg)	Massa de resíduo da P-25 (g)	Teor de cinzas (%)	Concentração de MFs (mg kg ⁻¹)
A1	3,14	1,807	30,8	398
A2	3,11	2,257	34,1	478
A3	3,02	1,763	63,0	216
A4	3,09	2,332	25,0	566
A5	3,04	0,731	36,0	154
A6-CO	3,04	2,325	56,2	335
A7-CO	2,99	2,233	49,0	381
A8-CO	3,00	0,326	43,2	62
A9-PES	2,96	0,806	32,0	185
A10-PES	3,09	0,371	67,0	40
A11-PES	3,06	0,242	40,9	47
B1	3,17	1,611	91,8	42
B2	3,17	0,585	91,1	16
B3	3,17	0,766	86,0	34
B4	2,95	1,096	96,4	13
B5	2,95	0,551	81,0	35
B6-CO	2,70	0,132	22,0	38
B7-CO	2,70	0,118	16,0	37
B8-CO	2,70	0,061	41,0	13
B9-PES	2,63	0,024	36,0	6
B10-PES	2,63	0,011	38,0	3
B11-PES	2,63	0,019	41,0	4
C1	3,17	0,378	96,3	4
C2	3,17	0,802	94,0	15
C3	3,17	0,762	92,5	18
C4	2,95	0,745	48,0	131
C5	2,95	0,021	43,0	4
C6-CO	2,70	0,239	68,0	28
C7-CO	2,70	0,431	49,0	81
C8-CO	2,70	0,589	53,8	101
C9-PES	2,63	0,203	32,0	52
C10-PES	2,63	0,073	40,0	17
C11-PES	2,63	0,051	48,0	10

FONTE: a autora (2023).

Com base nos resultados apresentados, foram calculados os valores médios e as estimativas de desvio padrão. Foram observados os valores (mg kg⁻¹) de 259 ± 17 (máquina A), 29 ± 14 (máquina B) e 70 ± 38 (máquina C), considerando as MFs originárias das lavagens de roupas de CO. Esses resultados estão apresentados na forma de diagrama de caixa, conforme Figura 20.

FIGURA 20 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS CONCENTRAÇÕES DE MFs DE CO OBTIDAS PELOS RESÍDUOS DA P-25

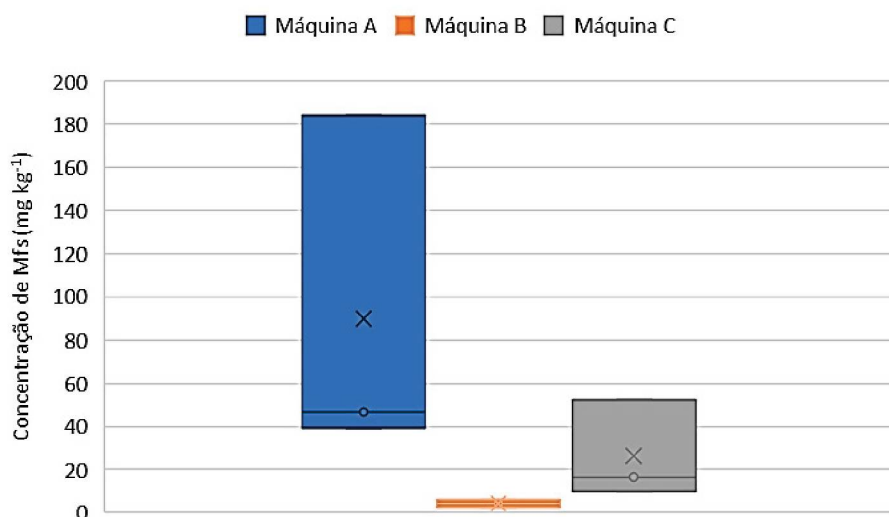


FONTE: a autora (2023).

Ao se realizar a ANOVA com 95 % de confiança, foi obtido o valor de $p = 0,07$, como esse valor é maior do que $\alpha = 0,05$ não há diferença significativa entre os valores médios de MFs obtidas na lavagem de roupas de CO obtidas, uma vez que nesse teste se leva em consideração a variância dos resultados.

Considerando os resultados observados para as MFs para as lavagens de roupas de PES, foram verificados os valores (mg kg^{-1}) de 91 ± 82 (máquina A), 4 ± 2 (máquina B) e 26 ± 23 (máquina C), sendo os resultados apresentados na forma de diagrama de caixa, conforme Figura 21.

FIGURA 21 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS CONCENTRAÇÕES DE MFs DE PES OBTIDAS PELOS RESÍDUOS DA P-25

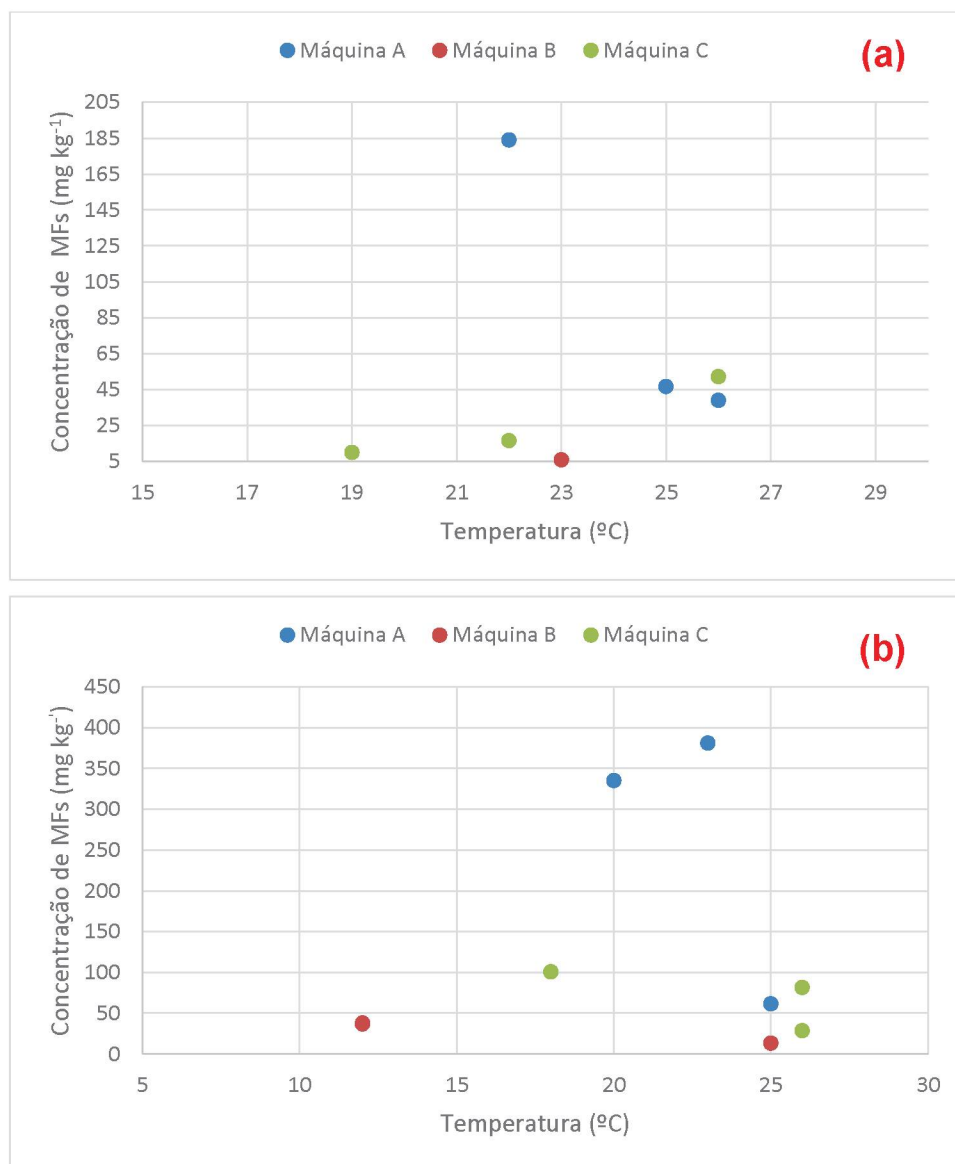


FONTE: a autora (2023).

Após a aplicação do teste ANOVA (95 % de confiança), foi obtido o valor de $p = 0,16$, como esse valor é maior de que $\alpha = 0,05$, pode-se considerar que não há diferença significativa entre as médias de MFs de PES obtidas.

A temperatura da água durante a obtenção das MFs do CO e PES também foi estudada por meio de um gráfico de dispersão (Figura 22). Para as concentrações de CO não foi possível encontrar uma relação com a temperatura, visto que as concentrações variaram com a temperatura. Já para as concentrações de PES para a máquina A quanto maior a temperatura, maior foi a concentração encontrada, e o inverso se observou na máquina C, quanto maior a temperatura, menor a concentração encontrada. Esta estimativa para a máquina B não foi possível se obter visto que as temperaturas da água para os três estudos foram muito próximas, logo a emissão de concentrações de MFs foram muito parecidas, de modo que os pontos para esta máquina se sobrepuseram.

FIGURA 22 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MFs DE CO (a) E PES (b) RELACIONADO COM A TEMPERATURA



FONTE: a autora (2023).

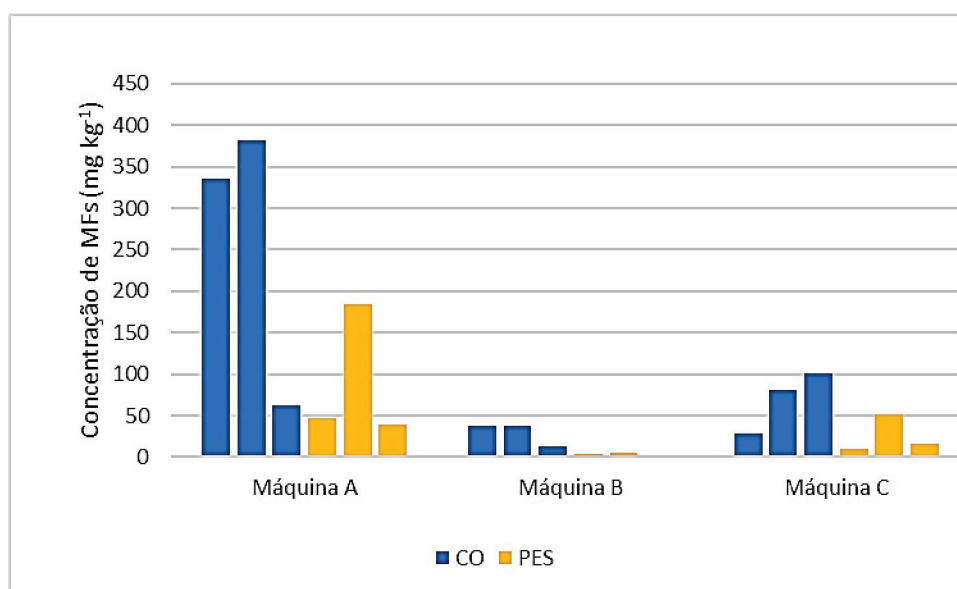
Os resultados de concentrações MFs de CO e PES foram comparados (Tabela 4), demonstrando claramente que há maior incidência de emissão de MFs de CO do que de PES para as três máquinas estudadas. Além disso, a emissão de MFs para a máquina A foi muito superior em relação às máquinas B e C, sendo os resultados apresentados também na forma de gráfico de barras (Figura 23).

TABELA 4 – VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE CO E PES OBTIDOS PARA AS TRÊS MÁQUINAS

	Máquina A	Máquina B	Máquina C
MFs de CO (mg kg ⁻¹)	259 ± 173	29 ± 14	70 ± 38
MFs de PES (mg kg ⁻¹)	91 ± 82	4 ± 2	26 ± 23

FONTE: a autora (2023).

FIGURA 23 – CONCENTRAÇÕES DE MFs DE PES E CO PARA AS MÁQUINAS A, B, C (EXPERIMENTOS 6 A 11)



FONTE: a autora (2023).

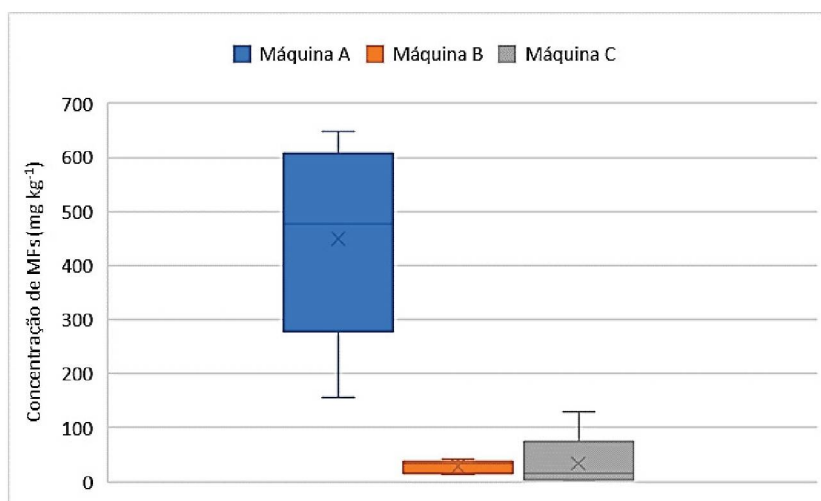
Esse fato já foi constatado em estudos de emissão de MFs entre roupas de PES e CO, onde a emissão de MFs de CO foi relativamente maior que para PES (SILLANPÄÄ; SAINIO, 2017; CESA et al., 2020; DE FALCO et al., 2020; GALVÃO et al., 2020). Isso provavelmente ocorre devido a diferença estrutural do CO e PES. O CO possui uma estrutura mais hidrofílica devido aos grupamentos celulósicos, facilitando a interação com a água e também a ação mecânica, já que as fibras incham de água durante a lavagem, o que ocorre em uma menor intensidade para os tecidos de PES, que é menos suscetível a fragmentação por hidrólise devido a sua alta hidrofobicidade (ZAMBRANO et al., 2019; DE FALCO et al., 2020). Cabe ressaltar que em casos de tecidos feitos com algodão e poliéster as fibras de tenacidade mais altas (PES) ancoram as mais baixas (CO), mantendo *pilling* no tecido. Assim, embora as roupas utilizadas no experimento tenham *pilling*, e isso seja um indicador de liberação de fibras, o *pilling* não é um pré-requisito para a liberação de fibras para esse tipo de tecido (NAPPER; THOMPSON, 2016; CESA et al., 2020).

Apesar das fibras de CO não serem tão persistentes como as de PES, sob o ponto

de vista ambiental (LI et al., 2010), o destino de MFs celulósicas no ambiente aquático já foi relatado (SANCHEZ-VIDAL et al., 2019; SAVOCA et al., 2019; STANTON et al, 2019), e a importância de sua emissão vem sendo estudada, uma vez que por se degradarem mais rapidamente que as MFs de PES, as MFs de CO podem server poluentes e assim tornar esse poluentes mais disponíveis ao meio ambiente (LADEWIG et al., 2015).

Além da avaliação das MFs originárias de CO e PES separadamente, as concentrações de MFs emitidas pela lavagem de roupas com uma mistura de CO e PES também foram determinadas. Nesse caso, foram verificados os valores (mg kg^{-1}) de 362 ± 174 (máquina A), 22 ± 15 (máquina B) e 34 ± 49 (máquina C). Na Figura 24 esses resultados estão apresentados na forma de diagrama de caixa, não tendo sido constatada a presença de outliers.

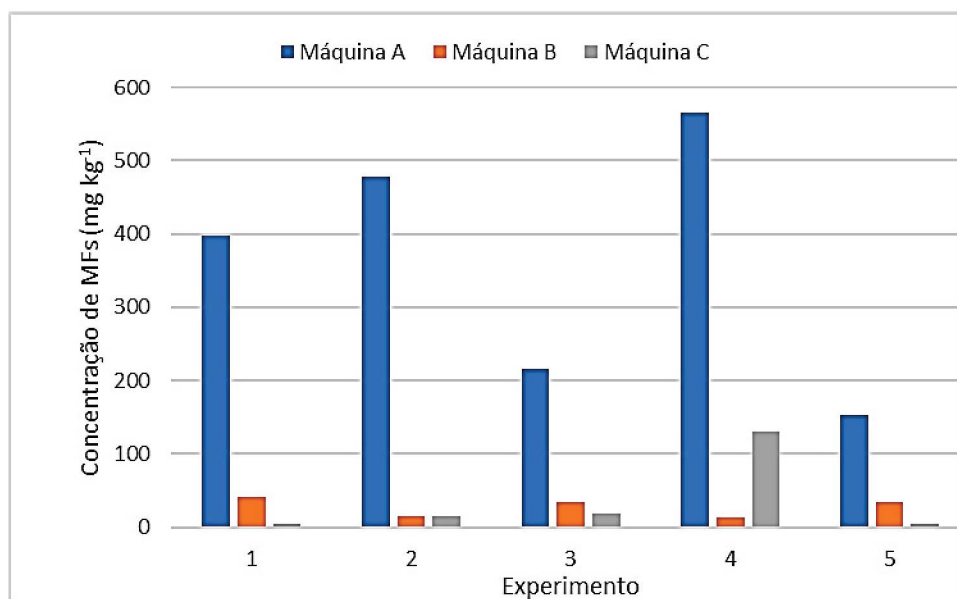
FIGURA 24 – DIAGRAMA DE CAIXA DAS CONCENTRAÇÕES DE MFs OBTIDAS PELOS RESÍDUOS DA P-25 A PARTIR DE UMA MISTURA DE ROUPAS DE CO E PES



FONTE: a autora (2023).

Com base nesses resultados foi aplicado o teste ANOVA com 95 % de confiança, sendo obtido um valor de $p = 8,5 \times 10^{-5}$, menor que $\alpha = 0,05$ há diferença significativa entre as médias obtidas para as máquinas A, B, e C. O valor de F foi de 22,57, sendo o valor de $F_{\text{crítico}} = 3,88$, como F é maior que $F_{\text{crítico}}$, pode-se inferir que os valores médios de MFs obtidas nas diferentes máquinas apresentaram diferenças entre si, sendo que esse fato pode ser observado na Figura 25, e provavelmente se tivesse sido utilizada outra máquina para realizar o mesmo experimento, o resultado ainda teria uma diferença significativa.

FIGURA 25 – CONCENTRAÇÕES DE MFs PARA UMA MISTURA DE PES E CO PARA AS MÁQUINAS A, B, C (EXPERIMENTOS 1 A 5)



FONTE: a autora (2023).

As máquinas de lavar possuem diferentes condições operacionais, uma vez que alguns autores utilizam máquinas de lavar residenciais, e outros laboratoriais. Cabe informar que no Quadro 3 são apresentados os valores de concentração de MFs para as máquinas A, B e C, descontando os valores de cinzas, em comparação com outros resultados apresentados na literatura. Essas diferentes condições podem acarretar em diferenças na quantificação de MFs devido a perdas durante o processo de lavagem e de coleta. Além disso, durante o ciclo de lavagens e enxágue os fios têxteis são desgastados devido a ações mecânicas (HABIB et al., 1996), e assim a emissão de MFs depende do tipo de máquina de lavar e do modo de operação, como duração do ciclo, tipo de ciclo, temperatura, capacidade da máquina, rotações por minuto, sistema de filtração, tipo de agitador central e consumo de água por lavagem (CESA et al., 2017).

Nesse contexto é coerente que para a máquina A se emita mais MFs, com uma média de $362 \pm 174 \text{ mg kg}^{-1}$ apesar de não estar disponível a rotação de centrifugação, esta possui maior consumo de água por lavagem (150 L), com 5 etapas de lavagem, e o tempo de lavagem de 78 min. A máquina B possui um consumo total de água por lavagem de 127 L, com 5 etapas de lavagem, e um tempo de lavagem de 69 min, tendo sido observado um valor médio de MFs de $22 \pm 15 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a máquina C, $34 \pm 53 \text{ mg kg}^{-1}$, e ao se considerar o desvio padrão, esse valor foi o que mais variou, apesar desta máquina utilizar 97 L de água nas lavagens de roupas, com apenas 3 etapas de lavagens, e o tempo de lavagem de 73 min, o valor médio de concentração de emissão de MFs não

foi o menor observado.

De modo geral, os resíduos de MFs observados (mg kg^{-1}) na máquina A foram relativamente concordantes com valores encontrados na literatura, para outros trabalhos envolvendo lavagem de roupas e tecidos, tendo sido observados resultados como a liberação pós lavagem de uma jaqueta feita de PES e CO de $307,6 \pm 21,8 \text{ mg kg}^{-1}$ de MFs, sendo que esses resíduos foram obtidos em peneiras de 400, 60, 20 e 5 μm , e a maior parte das MFs ficaram retidas na peneira de 60 μm (DE FALCO et al., 2019). Por outro lado, em um trabalho similar (DE FALCO et al., 2020), foi constatado o valor de $1054 \pm 158 \text{ mg kg}^{-1}$ para uma vestimenta constituída de 50% de PES, e 50% de CO, com o mesmo conjunto de peneiras utilizados anteriormente, e do mesmo modo, a maior quantidade de MFs foi evidenciada no filtro de 60 μm . No mesmo contexto, Vassilenko et al. (2021), encontrou 838 mg kg^{-1} de MFs, para uma vestimenta com 50% de PES e 50% de CO tratada mecanicamente, ou seja, o tecido foi previamente lavado em máquina de lavar, enquanto para outra vestimenta com a mesma composição, porém não tratada mecanicamente, foi observado um valor de 103 mg kg^{-1} de MFs, evidenciando a discrepância de emissão de MFs frente ao desgaste mecânico das roupas. Logo, os valores de MFs observados para a P-25 foram relativamente próximos do esperado.

Por outro lado, para as máquinas B e C, o valor de emissão de MFs (mg kg^{-1}) foi inferior em comparação com aqueles observados para os resíduos da máquina A (cerca de 16 e 10 vezes menor, respectivamente), e consequentemente menores do que os valores da literatura quando se considera lavagens com PES e CO, sendo próximos aos valores encontrados para tecidos constituídos por 100% de PES. De Falco et. al (2019) encontraram uma concentração de $48,6 \pm 2,2 \text{ mg}$ de MFs para uma roupa 100% poliéster, porém 65% deles eram reciclados, e os fios dos tecidos eram compactos.

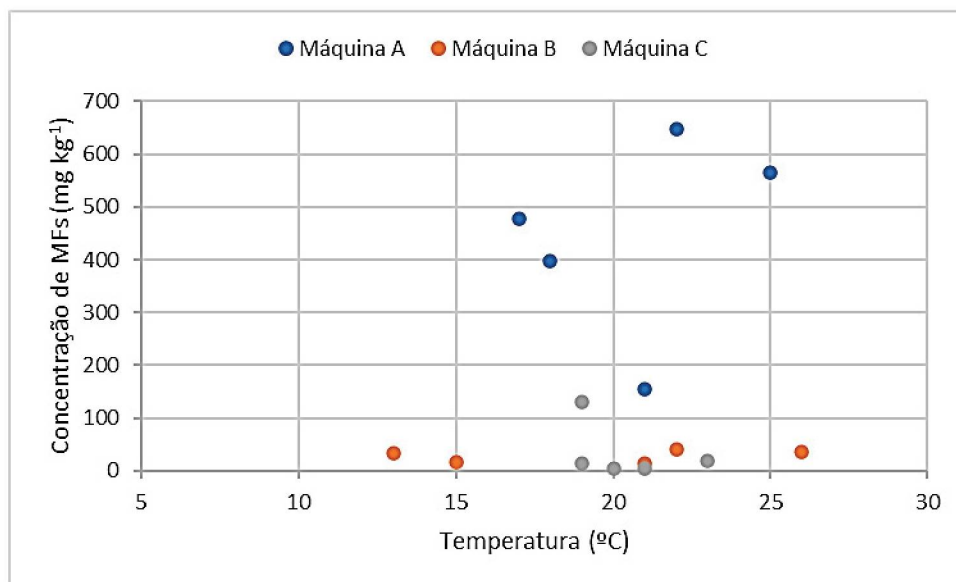
QUADRO 3 – CONCENTRAÇÕES DE MFs EMITIDAS EM ESTUDOS DE DIFERENTES AUTORES

Tecidos	Concentração de MFs (mg kg ⁻¹)	Obtenção	Referência
PES	4 ± 2 a 91 ± 82	Máquina de lavar residencial	Resultados da autora, 2023
CO	29 ± 14 a 259 ± 173		
PES e CO	22 ± 15 a 362 ± 174		
PES e CO	124 a 308	Máquina de lavar residencial	DE FALCO et. al, 2019
PES	~ 100	Máquina de lavar laboratorial	HERNANDEZ et. al, 2017
PES	33,86 a 38,60	Máquina de lavar residencial	FONTANA et. al, 2020
PES e CO	128 a 1054	Máquina de lavar residencial	DE FALCO et. al, 2020
PES	100 a 1000	Máquina de lavar laboratorial	ZAMBRANO et. al, 2019
CO	200 a 4000		
Acrílico	~ 91,43	Mini máquina de lavar residencial	CESA et. al, 2020
PES	~ 38,34		
CO	~ 178,53		
Poliamida	~ 44,70		
PES	161 ± 173	Máquina de lavar residencial	VASSILENKO et. al, 2021
Nylon	27 ± 14		
CO	165 ± 44		
PES	401 ± 17 a 76 ± 5	Máquina de lavar residencial	VOLGARE et. al, 2021
PES	43 a 294	Máquina de lavar residencial	DREILLARD et. al, 2022

FONTE: a autora (2023).

Não foi possível observar relação da emissão de MFs (CO + PES) com a temperatura de lavagem (Figura 26), apesar da maior emissão de MFs acontecer na temperatura mais alta em A4, o contrário não foi observado para a avaliação em temperatura mais baixa em A2. Na máquina B, duas coletas (B1 e B4) foram realizadas na mesma temperatura, e os números de MFs estimados não se mostraram próximos. Na máquina C, não foi possível observar uma relação com esse parâmetro. Esses fatos se mostraram de acordo com resultados obtidos na literatura, que também não demonstraram haver influência da temperatura com a emissão da MFs (HERNANDEZ et. al, 2017; SILLANPÄÄ; SAINIO, 2017).

FIGURA 26 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MFs DE CO E PES RELACIONADOS COM A TEMPERATURA DE OBTENÇÃO



FONTE: a autora (2023).

Existiu uma variação de emissão de MFs entre as máquinas, mesmo se utilizando tecidos da mesma composição. Isso possivelmente tenha ocorrido, pois, a emissão de MFs não depende apenas da natureza do tecido, mas também do tipo de fabricação dos tecidos e fios, idade da roupa, tratamento químico pós fabricação de tecido, tamanho da fibra do tecido e da textura do tecido (NAPPER; THOMPSON, 2016; SAINIO, 2017; SILLANPÄÄ; HERNANDEZ et. al, 2017; ALMROTH et. al, 2018; DE FALCO et. al, 2018; DE FALCO et. al, 2019; ZAMBRANO et al, 2019; CAI et. al, 2020; DE FALCO et. al, 2020; GALVÃO et. al, 2020), sendo que no presente experimento foram utilizadas uma alta variação de tipos de roupas.

De acordo com a concentração de MFs obtidas por lavagem de roupas foi efetuada uma estimativa de emissão de concentração de MFs. Na Tabela 5 são apresentadas as informações do número de máquinas de lavar disponíveis na cidade de Curitiba, no estado do Paraná (IBGE, 2010) e no Brasil (IBGE, 2015). Adicionalmente, foi feita uma projeção da massa (kg) que seria liberada de MFs, considerando que todas as máquinas efetuassem a lavagem de 3,00 kg de roupas de CO e PES em um mesmo dia, com base nos dados observados para as máquinas A, B e C. Foram admitidos os valores médios de MFs liberados de 362 mg kg⁻¹ (máquina A), 22 mg kg⁻¹ (máquina B) e 34 mg kg⁻¹ (máquinas C) para fazer essa projeção.

TABELA 5 – PROJEÇÃO DA MASSA (kg) DE MFs EMITIDA POR LAVAGEM DE ROUPAS EM UM DIA, CONSIDERANDO O NÚMERO DE MÁQUINAS EM CURITIBA, NO PARANÁ E NO BRASIL

Máquina	Curitiba (494.307 máquinas)	Paraná (1.492.144 máquinas)	Brasil (130.337.077 máquinas)
A	537	1.620	141.550
B	33	99	8.602
C	50	152	13.294

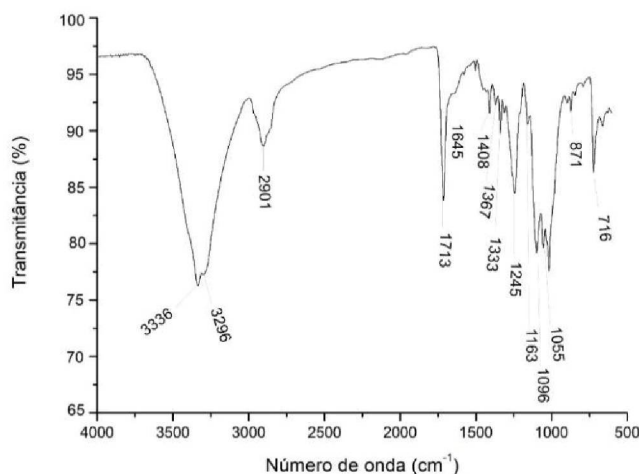
FONTE: a autora (2023).

Portanto, com base nessa projeção aproximada, pode-se inferir, sob as condições da máquina B, haveria a emissão da menor quantidade de MFs, ao redor de 33 kg em um único dia na cidade de Curitiba, considerando as condições anteriormente estipuladas nessa estimativa, chegando a 8.602 kg no Brasil. Por outro lado, sob uma condição mais drástica (máquina A), esses números poderiam chegar a 537 e 141.550 kg. Para as três máquinas, esses valores podem ser considerados bastante elevados, contribuindo para uma carga extremamente grande de resíduos de MFs nos ambientes aquáticos. Todavia, seria fundamental a condução de novos estudos com um maior número de máquinas de lavar, visando aprimorar essa projeção.

4.2. Análises por infravermelho das amostras de CO e PES do mercado local

Na Figura 27 é apresentado o espectro na região do infravermelho para a amostra de algodão branco obtido no mercado local de Curitiba, com a finalidade de confirmação de sua composição.

FIGURA 27 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA O FIO DE ALGODÃO



FONTE: a autora (2022).

Para análise de FTIR-ATR do fio de algodão foram observadas as bandas em 3336 e 3296 cm^{-1} são características do estiramento dos grupos O-H na celulose, lignina, e água, na qual a banda em 3336 cm^{-1} se refere à interação de hidrogênio intramolecular dos grupamentos hidroxilas, e a banda em 3296 cm^{-1} às ligações intermoleculares de hidrogênio desses grupos (DE FALCO et al., 2019). Já a banda em 2906 cm^{-1} se deve ao estiramento C-H dos grupos metilenos na celulose, e hemicelulose. A presença da banda em 1713 cm^{-1} é característica do estiramento do grupo carbonila na hemicelulose. A banda em 1645 cm^{-1} é referente à presença de água adsorvida na fibra, ao passo que as bandas em 1408, 1367, 1333 e 1245 cm^{-1} são associadas a deformação COH no plano, dobramento CH, ligação simétrica do CH₂ da celulose, e estiramento CO do anel da celulose (DE FALCO et al., 2019). A banda intensa de vibrações, em 1055 cm^{-1} diz respeito ao estiramento do C-O-H no polissacarídeo da celulose. (PORTELLA et al., 2016; DE FALCO et al., 2019; SCHRAMM, 2020). As informações sobre essas bandas estão dispostas na Tabela 6.

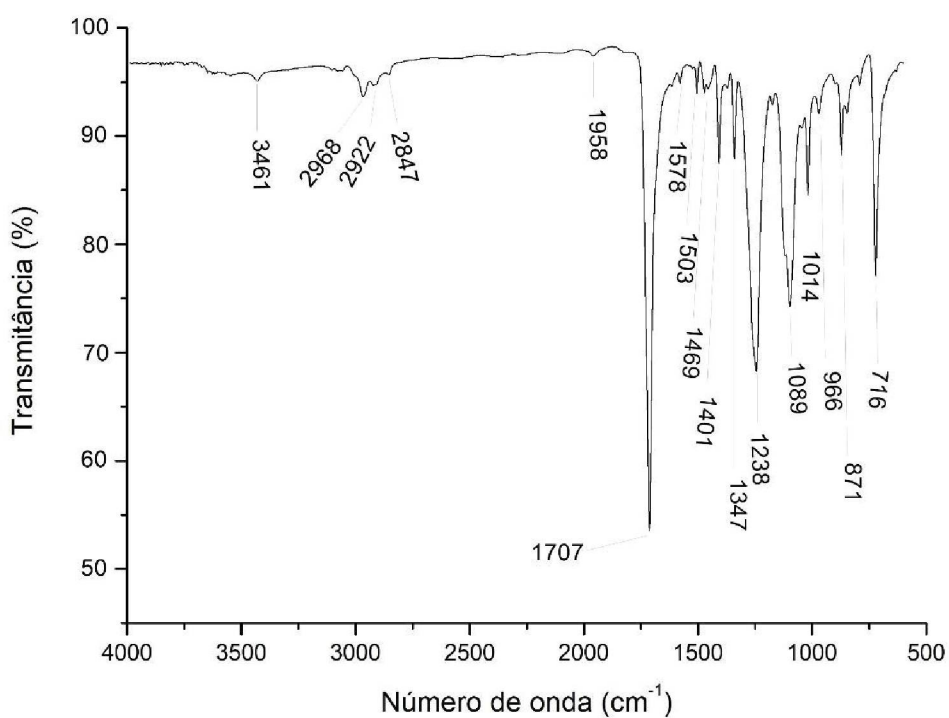
TABELA 6 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ALGODÃO

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupamento característico
3336	Ligação de hidrogênio intramolecular do grupamento O-H
3296	Ligação de hidrogênio intermolecular do grupamento O-H
2906	Estiramento C-H
1713	Estiramento C=O
1408	Deformação C-O-H no plano
1367	Dobramento C-H
1333	Ligação simétrica de CH ₂
1245	Estiramento C-O
1055	Estiramento C-O-H

FONTE: a autora (2023)

Na Figura 28 é apresentado o espectro na região do infravermelho para a amostra de poliéster obtido no mercado local de Curitiba, com a finalidade de confirmação de sua composição.

FIGURA 28 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA O FIO DE POLIÉSTER



FONTE: a autora (2022)

A banda em 3431 cm^{-1} é relacionada a ligação intermolecular de O-H no grupamento carbonila. A banda em 2922 cm^{-1} se deve ao estiramento C-H presente no benzeno que há na estrutura do poliéster. A banda de pequena intensidade, em 1958 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo anidrido, enquanto a banda em 1707 cm^{-1} se refere ao estiramento simétrico do grupo carbonila. A interação de acoplamento entre as duas ligações de carbono equivalentes do ânion carboxilato deu origem a uma pequena banda de estiramento assimétrico em 1578 cm^{-1} . A banda em 1401 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-C do anel fenílico. As bandas em 1238 e 1089 cm^{-1} ocorrem devido ao estiramento C-O no éster carboxílico ou anidrido, e em 966 cm^{-1} está a banda referente a ligação C=C. Em 871 cm^{-1} há a evidência do dobramento C-C fora do plano do benzeno. E em 716 cm^{-1} ocorre o dobramento C-H no anel aromático. Essas bandas observadas no espectro estão em concordância com relatos da literatura (PARVINZADEH et. al, 2011; SHAO et. al, 2018; FONTANA et. al, 2020), e serão empregadas adiante para comparação com os espectros observados para os resíduos obtidos nas máquinas de lavar. As informações sobre tais bandas estão apresentadas na Tabela 7.

TABELA 7 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIÉSTER

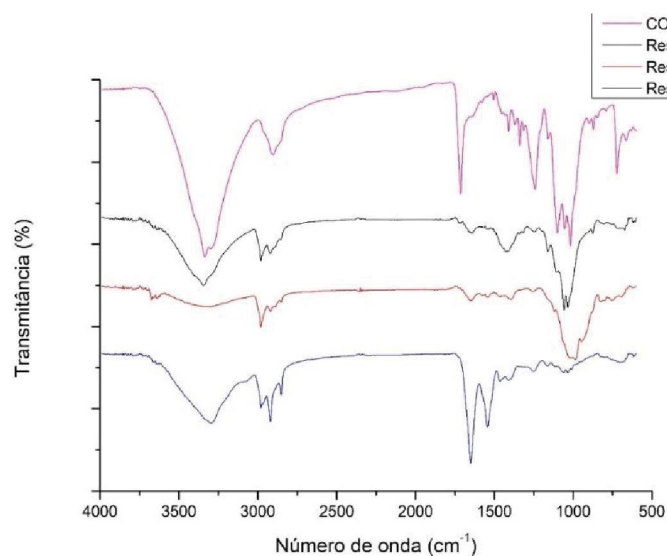
Número de onda (cm^{-1})	Grupamento característico
3431	Ligação de hidrogênio intermolecular do grupamento O-H
2922	Estiramento C-H
1958	Anidrido
1713	Estiramento C=O
1578	Estiramento C-C do carboxilato
1401	Estiramento C-C do anel aromático
1238 e 1089	Estiramento C-O
716	Dobrimento C-H do anel aromático

FONTE: a autora (2023)

4.3. Análises por infravermelho das amostras de MFs provenientes das lavagens de roupas

Seguindo a caracterização por FTIR dos tecidos de CO e PES no subitem 4.2, foi também realizado o mesmo procedimento para os resíduos de MFs obtidas nas lavagens de roupas, com a finalidade de se confirmar a presença de MFs de CO e PES nas amostras geradas. Para fim comparativo foram sobrepostos os espectros por FTIR obtidos para os resíduos das três máquinas com aquele obtido para o CO (Figura 29).

FIGURA 29 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS RESÍDUOS DA MÁQUINAS A, B, C, E FIO DE ALGODÃO



FONTE: a autora (2022).

Ao se observar a Figura 29 há algumas bandas em comum do resíduo originário da máquina A com o CO. Dentre estas, pode-se destacar a banda em 3298 cm^{-1} que se refere às ligações intermoleculares de hidrogênio. Em 2915 cm^{-1} a banda pode ser decorrente ao estiramento C-H. Já em 1646 cm^{-1} há a banda característica de C=O, e em 1551 cm^{-1} a deformação C-O-H no plano. Ainda, em 1239 cm^{-1} ocorre o estiramento C-O, e em 1039 cm^{-1} o estiramento C-O-H (DE FALCO et. al, 2019). Os valores observados (cm^{-1}) para as bandas, estão apresentados na Tabela 8, sugerindo uma adequada concordância com bandas características de algodão em tal resíduo.

TABELA 8 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DO RESÍDUO A EM COMPARAÇÃO COM AS BANDAS DO ESPECTRO DO ALGODÃO

Número de onda (cm ⁻¹) para o CO	Número de onda (cm ⁻¹) para o resíduo da máquina A	Grupamento característico
3336	-	Ligação de hidrogênio intramolecular do grupamento O-H
3296	3298	Ligação de hidrogênio intermolecular do grupamento O-H
2906	2915	Estiramento C-H
1713	1645	Estiramento C=O
1408	1551	Deformação C-O-H no plano
1367	-	Dobramento C-H
1333	-	Ligação simétrica de CH ₂
1245	1239	Estiramento C-O
1055	1039	Estiramento C-O-H

FONTE: a autora (2023)

No resíduo proveniente da máquina B, a banda em 3337 cm⁻¹ se refere à ligação de hidrogênio intramolecular. Em 2973 cm⁻¹ ao estiramento C-H, e outra banda que se observa tanto no espectro do algodão quanto no espectro de resíduo B, é em 978 cm⁻¹ ao estiramento C-O-H no plano (DE FALCO et al., 2019). As principais bandas do resíduo B e para o fio de algodão, de modo comparativo, estão apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DO RESÍDUO B EM COMPARAÇÃO COM AS BANDAS DO ESPECTRO DO ALGODÃO

Número de onda (cm ⁻¹) para o CO	Número de onda (cm ⁻¹) para o resíduo da máquina B	Grupamento característico
3336	3337	Ligação de hidrogênio intramolecular do grupamento O-H
3296	-	Ligação de hidrogênio intermolecular do grupamento O-H
2906	2973	Estiramento C-H
1713	-	Estiramento C=O
1408	-	Deformação C-O-H no plano
1367	-	Dobramento C-H
1333	-	Ligação simétrica de CH ₂
1245	-	Estiramento C-O
1055	978	Estiramento C-O-H

FONTE: a autora (2023)

Para o resíduo C algumas bandas se mostraram semelhantes com o espectro do fio do CO. Como por exemplo, a banda em 3349 cm⁻¹ que pode se tratar da ligação

intramolecular de hidrogênio no grupamento O-H, e em 2979 cm^{-1} o estiramento C-H. Já em 1413 cm^{-1} é possível que essa banda seja de C-O-H no plano, e em 1061 cm^{-1} do estiramento C-O-H (DE FALCO et. al, 2019). As bandas em concordância com o espectro gerado do fio de CO estão apresentadas na Tabela 10.

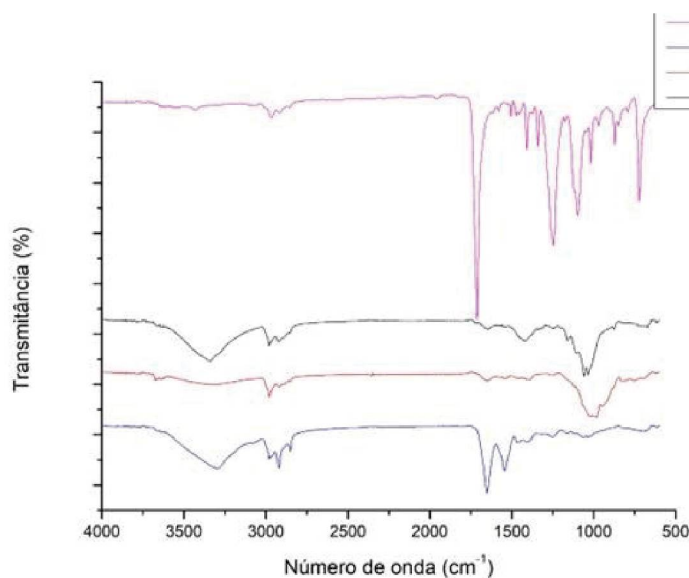
TABELA 10 – PRINCIPAIS BANDAS NO ESPECTRO DO RESÍDUO C EM COMPARAÇÃO COM AS BANDAS DO ESPECTRO DO ALGODÃO

Número de onda (cm^{-1}) para o CO	Número de onda (cm^{-1}) para o resíduo da máquina C	Grupamento característico
3336	3349	Ligação de hidrogênio intramolecular do grupamento O-H
3296	-	Ligação de hidrogênio intermolecular do grupamento O-H
2906	2979	Estiramento C-H
1713	-	Estiramento C=O
1408	1413	Deformação C-O-H no plano
1367	-	Dobramento C-H
1333	-	Ligação simétrica de CH_2
1245	-	Estiramento C-O
1055	1061	Estiramento C-O-H

FONTE: a autora (2023)

Uma avaliação similar foi efetuada para os resíduos obtidos das máquinas A, B e C para o PES, conforme apresentado na Figura 30.

FIGURA 30 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS RESÍDUOS DA MÁQUINAS A, B, C, E FIO DE POLIÉSTER



FONTE: a autora (2022)

De acordo com a Figura 30, poucas bandas do espectro do resíduo da máquina A são concordantes com a do fio de PES. A única banda que se assemelha é em 2915 cm^{-1} , e se deve ao estiramento C-H.

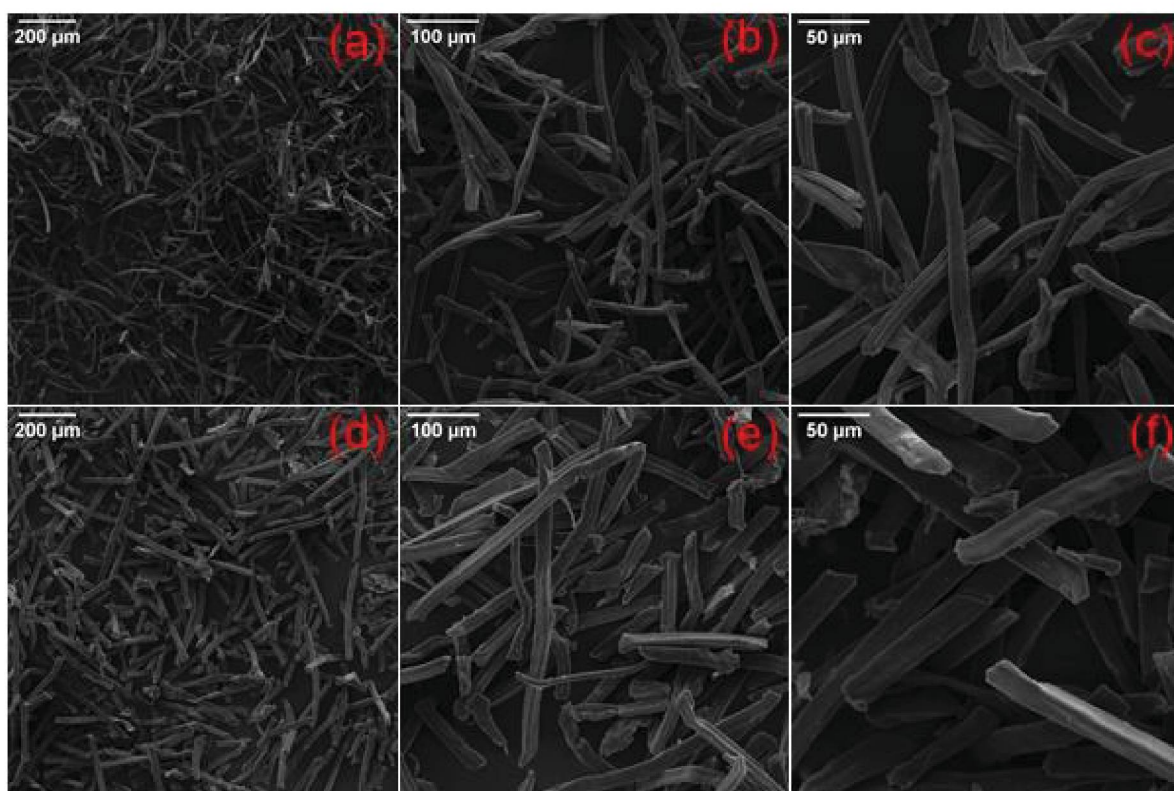
Para o resíduo da máquina B, poucas bandas coincidiram com o espectro de fio do PES. Pode-se destacar a banda em 2973 cm^{-1} que se assemelha à banda do espectro de PES, se tratando do estiramento C-H.

Já para o resíduo C é possível perceber uma banda muito parecida com a do PES, em 2979 cm^{-1} , que se deve ao estiramento C-H. Outras bandas do espectro do resíduo não se mostraram concordantes com aquelas observadas para o PES.

4.4. Estudo morfológico por SEM e SEM-EDS

Os fios de CO e PES obtidos no mercado local foram cortados com um auxílio de um cortador de tecidos, e então passados através das peneiras de 106 e 25 μm para se estabelecer os tamanhos das MFs geradas, já que posteriormente estas MFs serão submetidas ao estudo de sorção. Na Figura 31 estão presentes as imagens obtidas por SEM em diferentes ampliações para tais MFs.

FIGURA 31 – MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DAS MFs DE PES E CO DE FIOS DO MERCADO LOCAL DE CURITIBA

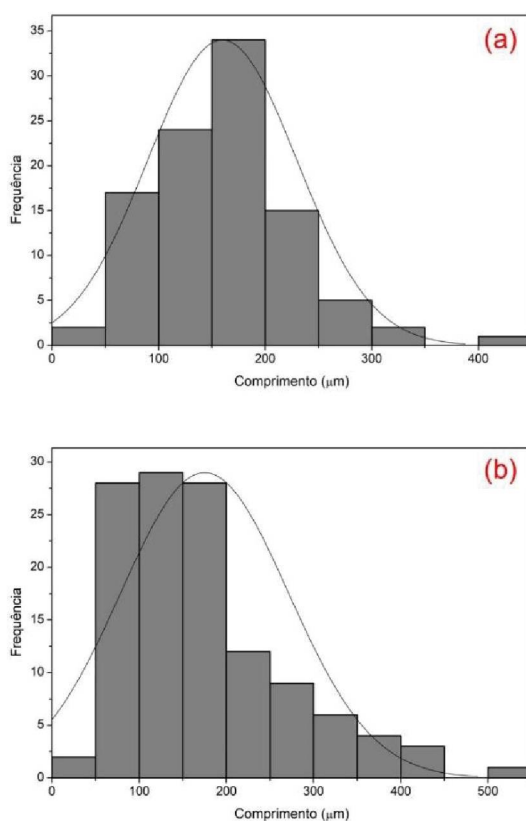


FONTE: a autora (2022).

LEGENDA: MFs de CO (a, b, c) e PES (d, e, f) com ampliações de 200x (a, d), 500x (b, e) e 1000x (c, f).

Na Figura 31 pela ampliação de 200x, se observa que tanto para CO quanto para PES houve a presença de MFs com tamanhos superiores a 200 μm . Também, pela ampliação de 500x foi possível observar MFs com tamanhos aproximados de 100 μm . Entretanto, pela ampliação de 1000x, foram encontradas poucas MFs com o tamanho igual ou menor que 50 μm . Foi realizado um gráfico de frequência com a distribuição de comprimentos de MFs para se estimar seus comprimentos, e auxiliar na interpretação das fotos (Figura 32), e foi confirmado a presença de MFs, tanto de CO quanto de PES, em sua maioria com cerca de 100 a 200 μm . Apesar da diferença de tamanhos, todos se enquadram como MFs, já que possuem um tamanho inferior a 5 mm (BARNES et al., 2009; RYAN et al., 2009). Além disso a maioria das MFs liberadas para o meio aquático apresentam um comprimento superior a 100 μm (BARROWS et. al, 2018; ROBLIN; AHERNE, 2020). O diâmetro das MFs obtidas foi de cerca de 13 μm para CO, e cerca de 20 μm para PES, estando em concordância com os diâmetros observados para MFs encontradas no meio ambiente, entre 10-28 μm (COLE et al., 2014; GEYER et al., 2022).

FIGURA 32 – GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE MFs DE CO E PES DE FIOS DO MERCADO LOCAL DE CURITIBA



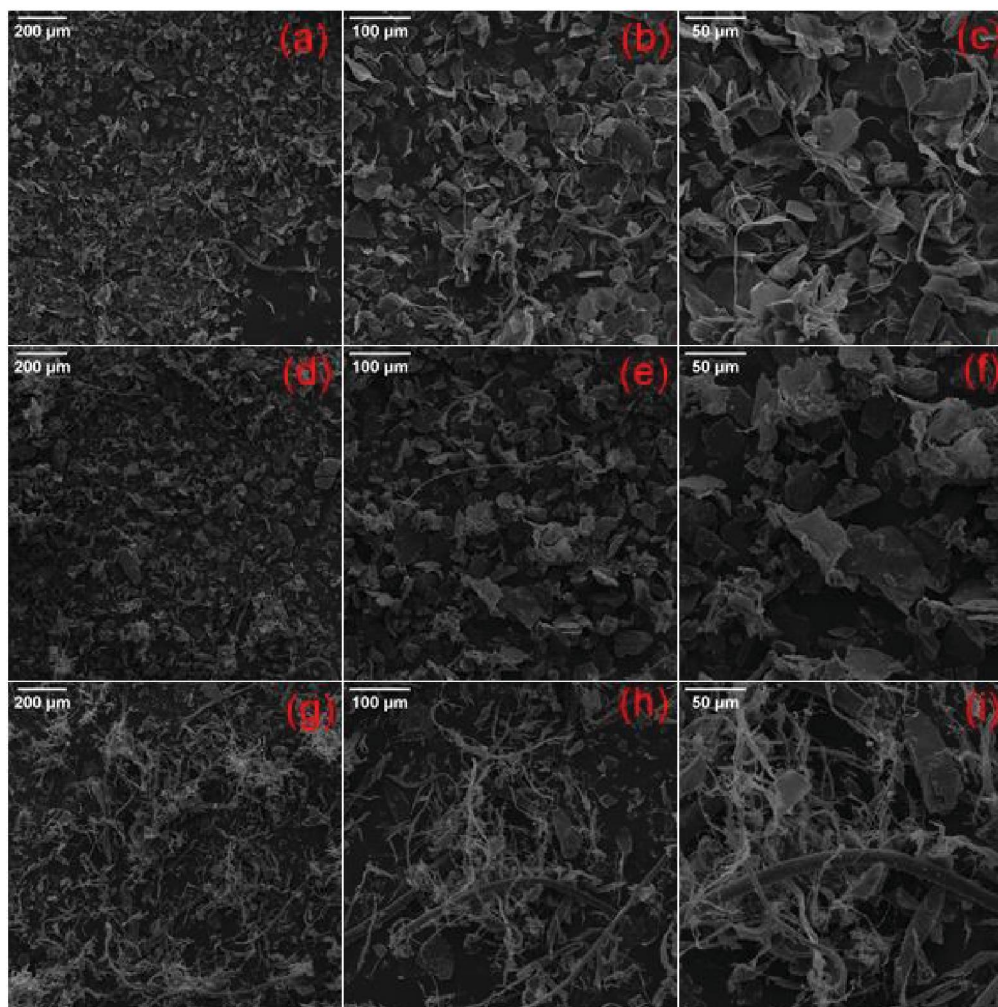
FONTE: a autora (2023).

LEGENDA: Comprimentos de MFs de CO (a) e PES (b) com 100 (a) e 122 (b) visualizações em MFs diferentes.

Os resíduos de MFs das máquinas de lavar também foram estudados por meio da

SEM, e as imagens podem ser visualizadas na Figura 33.

FIGURA 33 – MORFOLOGIA DOS RESÍDUOS OBTIDOS DAS LAVAGENS DE ROUPAS NAS MÁQUINAS RESIDENCIAIS

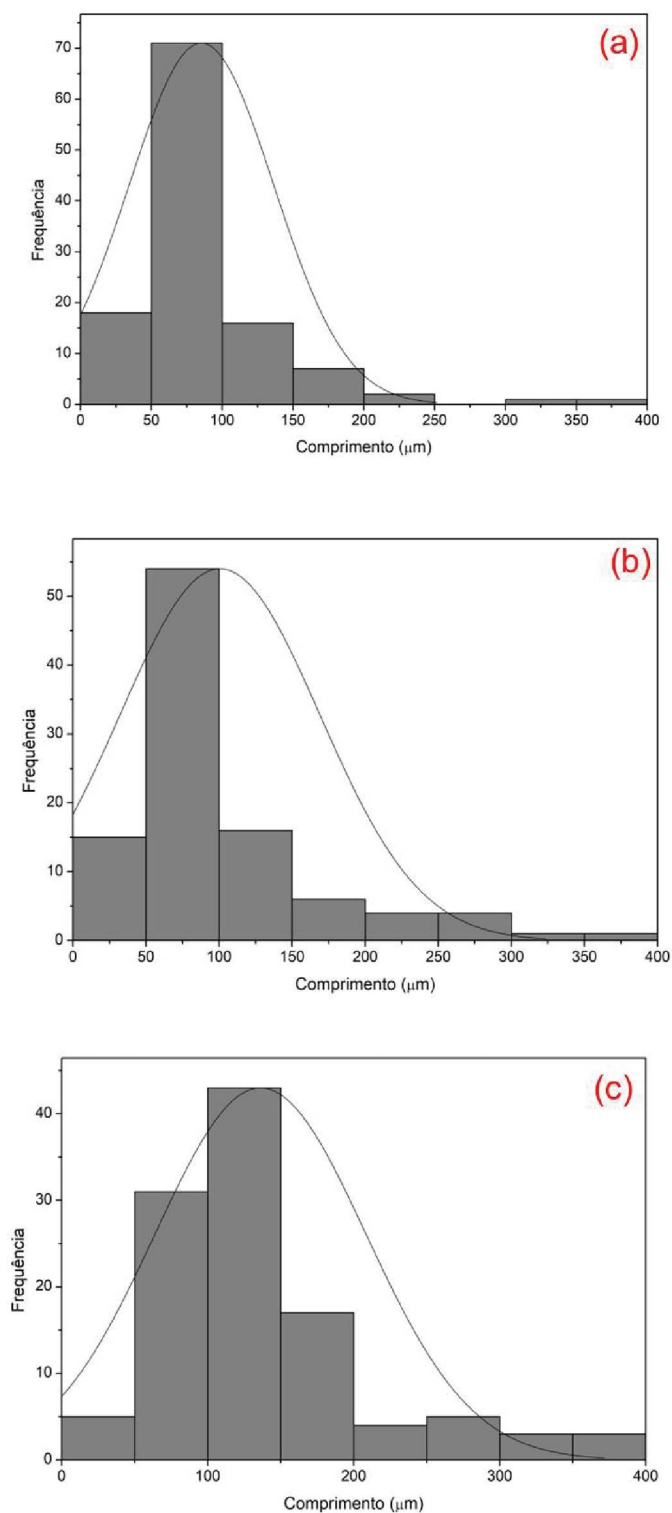


FONTE: a autora (2022).

LEGENDA: Resíduos obtidos das máquinas A (a, b, c), B, (d, e, f), e C (g, h, i), com ampliações de 200x (a, d, g), 500x (b, e, h), e 1000x (c, f, i).

Com base na Figura 33, pode-se constatar a presença de MFs em todos os resíduos, bem como algumas MFs emaranhadas. No resíduo estudado da máquina A se nota que há MFs em evidência com tamanhos, em sua maioria, entre 100 e 200 μm . Já no resíduo da máquina B, é possível verificar uma menor quantidade de MFs quando comparada com os demais resíduos, tanto que ao ampliar a imagem em 1000x, pouco se nota as MFs, porém como o encontrado para a máquina A, pela Figura 34 MFs foi observado que as MFs tiveram comprimentos, em sua maioria, entre 50 e 100 μm para os resíduos A e B, e 50 e 200 μm para o resíduo C, sendo que as MFs estavam emaranhadas entre si. Ainda, no resíduo da máquina C foi notada a presença de uma MF maior e mais grossa que as demais, com cerca de 12 a 15 μm em diâmetro, enquanto as outras possuem cerca de 3 μm em diâmetro.

FIGURA 34 – GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE MFs OBTIDAS POR MEIO DA LAVAGEM DE ROUPAS



FONTE: a autora (2023).

LEGENDA: Comprimentos de MFs de obtidas da lavagem de roupas das máquinas A (a), B (b), e C (c) com 116 (a), 101 (b), e (c) 111 visualizações em MFs diferentes.

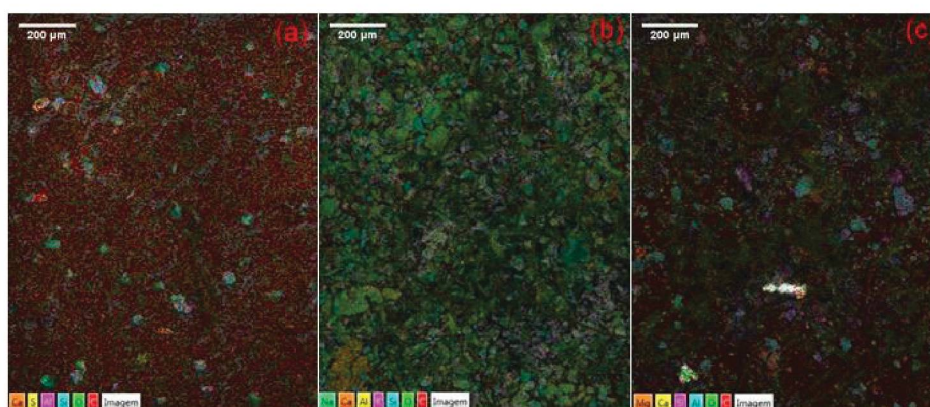
Os resultados foram concordantes com a literatura, sendo que Galvão et al. (2020) estudaram a emissão de MFs de CO e fibras sintéticas, e 85% das MFs de algodão tinham

um comprimento entre 50–100 μm , e dentre as MFs sintéticas 53% possuíam comprimentos entre 50-100 μm , e 40% dentre 100-500 μm . Volgare et al. (2021) obtiveram emissão de MFs de PES, e os comprimentos de MFs para uma lavagem de 2,5 kg de roupas de PES apresentou um valor médio de $459 \pm 480 \mu\text{m}$, sendo que foi destacado pelos autores, que quanto maior a massa de roupas lavadas, menor é o comprimento da MF gerada. Em outros estudos foram constatados comprimentos de MFs variando entre 100-1000 μm (CAI et al., 2020; SILLANPÄÄ; SAINIO, 2017). Hernandez et al. (2017) observaram que o comprimento das MFs de PES se manteve o mesmo (variando entre 100-800 μm) independentemente do número de ciclo de lavagens, e isso pode ser indicativo de que o *pilling* do tecido é um dos responsáveis pela emissão desses materiais ao meio ambiente.

Foi possível perceber a presença de resíduos aglomerados em volta das MFs, possivelmente ao sabão depositado após a lavagem. Esse fato já foi constatado anteriormente por Fontana et al. (2020), porém o resíduo estava depositado em traços devido ao uso de sabão líquido, e não em grandes quantidades como o observado. Já De Falco et al. (2017) utilizou sabão em pó, o que induziu a formação de uma fina camada na qual as MFs foram incorporadas nestas, tornando difícil a caracterização das MFs.

O resíduo de sabão em pó aparece em formas de flocos aglomerados. A forma e o tamanho das partículas de resíduos de sabão em pó são parâmetros importantes que influenciam a velocidade de dissolução (SAMIMI et al., 2003), e na Figura 33 esses resíduos apresentaram poucas diferenças entre si para os resíduos obtidos para as máquinas A, B, e C. A Figura 35 mostra o SEM-EDS destes mesmos resíduos, e está em destaque a distribuição dos elementos químicos na superfície de cada amostra.

FIGURA 35 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM-EDS COM UMA AMPLIAÇÃO DE 200x DOS RESÍDUOS OBTIDOS NAS LAVAGENS DE ROUPAS



FONTE: a autora (2022).

LEGENDA: Resíduos obtidos das máquinas A (a), B (b), e C (c).

As amostras dos resíduos das máquinas A, B, e C já tinham apresentado características diferentes umas das outras, assim por meio do SEM-EDS se confirmou que

essas amostras continham elementos químicos parecidos, porém em proporções diferentes, o que pode ser uma explicação para as distinções nas aparências físicas observadas no subitem 4.1. Na Tabela 11 estão presentes a porcentagem em massa de elementos encontradas em cada amostra.

TABELA 11 – PORCENTAGEM EM MASSA OBTIDA POR SEM-EDS DOS RESÍDUOS OBTIDOS PARA AS MÁQUINAS A, B E C

AMOSTRA	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
MF A	68,7	28,1	-	0,11	0,74	0,87	0,72	-	0,16	0,64	-
MF B	36,3	37,5	0,62	0,18	8,43	11,7	-	0,41	2,85	1,40	0,56
MF C	58,4	33,2	0,22	0,62	1,38	2,92	-	-	0,46	2,47	0,31

FONTE: a autora (2022)

A amostra obtida da máquina A apresentou maiores teores de carbono (68,7%) e oxigênio (28,1%), e os demais elementos tiveram uma porcentagem menor do que 1,0%. Já para a amostra da máquina B, os elementos que ocorreram em maiores proporções foram carbono (36,3%), oxigênio (37,5%), e silício (11,7%), ao passo que para a amostra da máquina C os elementos em maiores evidências foram carbono (58,4%), e oxigênio (33,2%). Embora essa avaliação por SEM-EDS seja semiquantitativa, de certa forma os resultados aqui apresentados foram concordantes com os teores de cinzas obtidos (subitem 4.1, Tabela 2). A amostra A apresentou quase o dobro de teor de carbono que a amostra B, de tal modo que os teores de cinzas para a amostra A foram muito inferiores do que para as amostras B e C, além da presença elevada de silício nos resíduos da amostra B, o que não observado com tanta evidência nas amostras A e C. A amostra C também apresentou menor porcentagem de carbono, porém houve uma maior porcentagem de oxigênio, o que pode ter contribuído para o alto teor de cinzas frente à amostra A. Conforme comentado anteriormente, nas máquinas B e C são efetuadas lavagens de roupas de pessoas que frequentam bastante o litoral e chácaras, podendo em parte explicar os teores mais elevados de silício, alumínio e mesmo cálcio e potássio, visto que nesse caso não seria devido à influência do sabão, pois a mesma marca e quantidade desse foi empregada para as três máquinas.

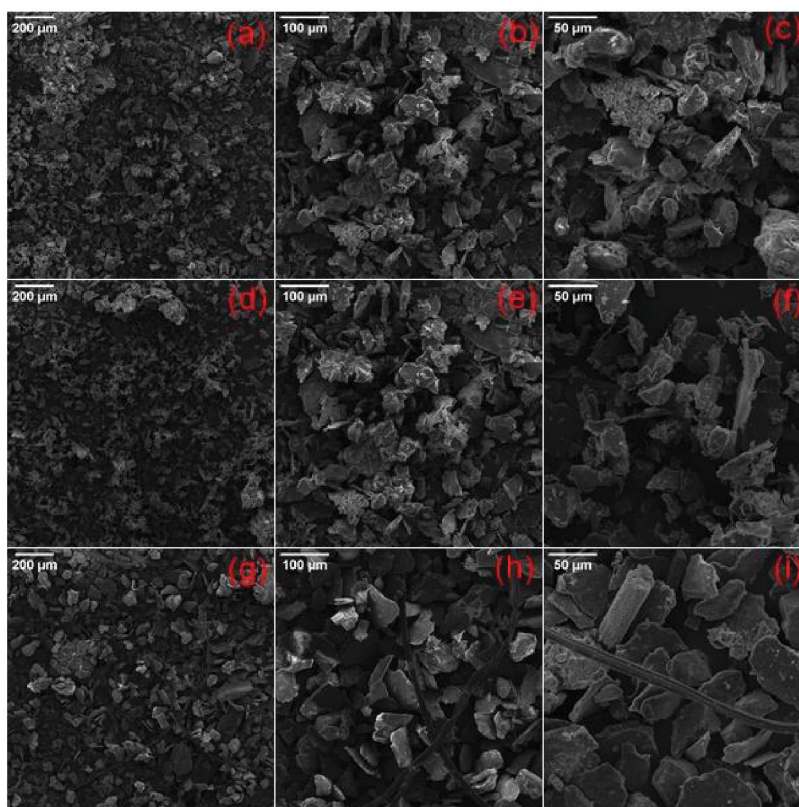
Segundo o rótulo dos sabões utilizados a alquil benzeno sulfonato de sódio, tamponantes, enzimas, branqueador óptico, corante e fragrância. Geralmente as enzimas utilizadas são a protease e a lipase, o branqueador óptico pode se tratar de corantes fluorescentes (BAJPAI; TYAGI, 2007). Porém não é citado na composição alguns elementos importantes que podem conter no sabão em pó, e consequentemente interferindo na porcentagem de cada elemento. Como por exemplo, os “construtores”, que possuem como função eliminar o cálcio e magnésio da água, geralmente são

utilizados carbonato de cálcio, silicato de sódio, trifosfato de sódio, e zeólitas. Também é citado na literatura inibidores de oxidação das peças das máquinas de lavar, que geralmente são feitos de silicato de sódio (CAPECI; WELCH, 1998; BAJPAI; TYAGI, 2007).

Entretanto, vale ressaltar que os sabões utilizados para as lavagens de roupas não possuem os mesmos componentes (em termos de concentração e composição) em todas as regiões, devido as diferentes variações de condições de lavagens que existem no mundo. Por exemplo, o uso de máquinas com abertura frontal e superior e a utilização de água aquecida ou em temperatura ambiente ao realizar a lavagem. Porém todos os componentes devem ser solúveis e ativos nas temperaturas de lavagens (BIANCHETTI et al., 2015).

A determinação de cinzas discutida anteriormente, foi realizada com o intuito de se estimar a quantidade de matéria inorgânica e orgânica presente nas amostras. Visando auxiliar a interpretação foram efetuadas análises por meio de SEM para os resíduos de cinzas, conforme apresentado na Figura 36.

FIGURA 36 – MORFOLOGIA DAS CINZAS OBTIDAS DOS RESÍDUOS PROVENIENTES DAS MÁQUINAS A, B E C



FONTE: a autora (2022).

LEGENDA: Resíduos obtidos das máquinas A (a, b, c), B, (d, e, f), e C (g, h, i), com ampliações de 200x (a, d, g), 500x (b, e, h), e 1000x (c, f, i).

Os resíduos obtidos nas máquinas A e B apresentaram as mesmas

características visuais, entretanto o resíduo C apresentou partículas com maiores tamanhos, porém com as mesmas formas que as anteriores. É perceptível ainda, para a amostra C (Figura 36h) dois segmentos em formato de fibra. A temperatura de fusão cristalina da fibra de poliéster é na faixa de 260-265 °C (JAFÉ et al, 2020) e a temperatura de fusão de 223 °C, e o algodão apresenta temperatura de fusão de 270 °C (COSTA et al., 2013). Contudo, pela temperatura empregada (550 °C), pode-se inferir não se tratar de fibras, talvez algum outro tipo de material mineral que manteve seu formato após a calcinação, apesar de ter similaridade com fibra.

Foi também conduzido um estudo por meio da técnica de SEM-EDS desses resíduos de cinzas, conforme apresentado na Figura 37.

FIGURA 37 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM-EDS COM UMA AMPLIAÇÃO DE 200x DAS CINZAS DOS RESÍDUOS DAS MÁQUINAS A, B E C



FONTE: a autora (2022).

LEGENDA: Resíduos obtidos das máquinas A (a), B (b), e C (c).

Ao observar a imagem, é indicativo que as amostras apresentam composições químicas semelhantes. Esse fato pode ser confirmado pela Tabela 12.

TABELA 12 – PORCENTAGEM EM MASSA POR SEM-EDS DAS CINZAS OBTIDAS A PARTIR DOS RESÍDUOS DAS MÁQUINAS A, B E C

AMOSTRA	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Cinzas A	14,0	45,0	0,32	0,47	12,1	18,3	-	4,52	3,84	0,35	1,10
Cinzas B	15,9	44,7	0,98	0,36	12,6	18,4	0,37	4,21	1,78	0,25	0,42
Cinzas C	23,2	43,7	0,24	1,18	10,1	14,6	-	4,12	2,20	0,19	0,42

FONTE: a autora (2022).

A amostra de cinzas A, apresentou maiores teores de carbono (14,0%), oxigênio (45,0%), e silício (18,3%), a amostra de cinzas B também continha carbono (15,9%), oxigênio (44,7%), e silício (18,4%), e a amostra C carbono (23,2%), oxigênio (43,7%) e

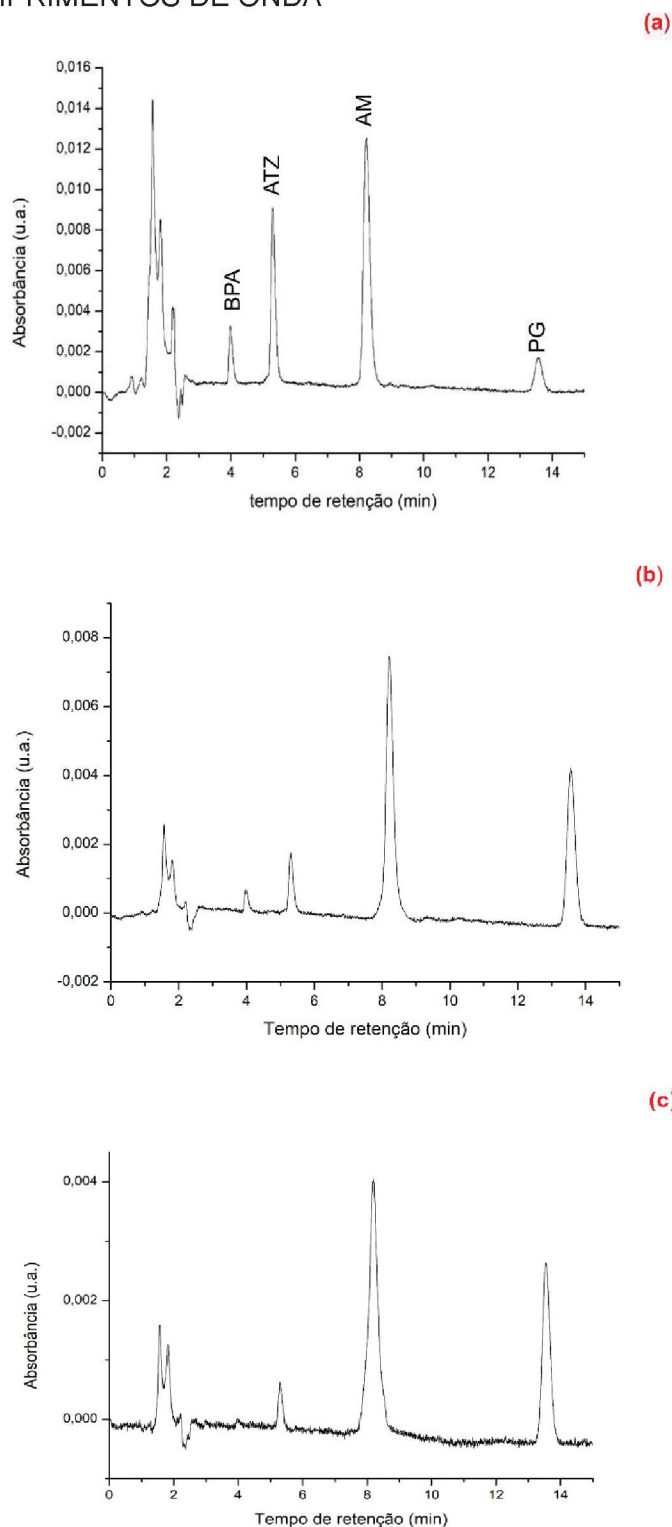
silício (14,6%). Por mais que os teores iniciais dos elementos das amostras diferiram entre si, após a determinação de cinzas, essas amostras apresentam teores semelhantes dos elementos, provavelmente na forma de óxidos e carbonatos das espécies metálicas presentes. Cabe ressaltar a importância da determinação dos teores de cinzas em paralelo com a avaliação por SEM-EDS, pois as massas liberadas de resíduos durante as lavagens de roupas não podem ser atribuídas exclusivamente às MFs, tendo uma contribuição bastante expressiva de matéria mineral.

4.5. Avaliação do método cromatográfico

Foi efetuada uma avaliação preliminar da interação entre alguns contaminantes de diferentes classes com as MFs de CO e PES, obtidas no comércio na cidade de Curitiba, sendo avaliada a técnica de LC-DAD para a quantificação dos compostos. A partir das condições experimentais descritas no subitem 3.4, foi inicialmente obtido um cromatograma para uma mistura contendo bisfenol A, progesterona, estradiol, diuron, triclosan e atrazina separadamente, em concentrações de $250 \mu\text{g L}^{-1}$, na proporção de ACN:água 60:40 v v⁻¹ para se estimar o tempo de retenção destes compostos. Contudo, não foram observados resultados satisfatórios, não apenas em termos de resolução entre os picos, sendo alterada a composição da fase móvel, sob diferentes condições, porém não sendo obtido sucesso. Além disso, o composto triclosan praticamente não apresentava o pico nos cromatogramas, tendo sido avaliado várias vezes em diferentes concentrações, sugerindo uma possível decomposição do padrão. Outros experimentos envolvendo compostos de relevância ambiental, com a possibilidade de estarem presentes no meio aquático foram investigados, visando entender a possível interação com as MFs.

Com base nos inúmeros estudos efetuados, foi possível realizar a separação adequada de uma mistura contendo BPA, PG, ATZ e AM em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ nas mesmas condições anteriores, sendo que foi empregado o comprimento de onda (λ) de monitoramento de sinal em 220 nm para BPA, ATZ e AM, 240 nm (sendo esse um valor intermediário entre as determinações, onde é possível visualizar todos os picos de interesse), e 250 nm para PG, de modo a favorecer a intensidade de sinal dos picos dos compostos, como mostrado na Figura 38.

FIGURA 38 – PERFIL CROMATOGRÁFICO PARA UMA MISTURA DE PADRÕES EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA



FONTE: a autora (2023).

CONDIÇÕES: Eluição isocrática ACN:água (65:35 v v⁻¹), vazão de 1,0 mL min⁻¹ volume de injeção de 20 µL, concentração dos compostos = 500 µg L⁻¹; (a) λ = 220 nm (b) λ = 240 nm (c) λ = 250 nm.

A ordem de eluição foi de BPA (3,96 min), ATZ (5,30 min), AM (8,21 min), e PG (13,61 min), e seguiu a ordem de log K_{ow} conforme Tabela 1, com exceção do BPA, e PG

(Figura 38. Na literatura encontra-se valores de tempo de retenção similares para o BPA (LIU et al., 2008; REZAEI et al., 2009), e apesar dessa substância ter a maior solubilidade em água dentre os demais compostos avaliados, possui um valor de $\log K_{ow}$ relativamente elevado (3,64), e, portanto, deve ter preferência em ser sorvida por fases de menor polaridade (GHISELLI; JARDIM, 2007). Apesar disso, nas condições cromatográficas avaliadas, apresentou o menor tempo de retenção de 3,96 min. Já para a PG, que possui o $\log K_{ow}$ próximo ao do BPA, e tem baixa solubilidade em água (ALAMBIAGA-CARAVACA, et. al, 2021) de 8,81 mg L⁻¹ (Tabela 1) apresentou o maior tempo de retenção de 13,61 min.

A resolução (R_s) entre os picos, proporcionada pela coluna e pelas condições de fase móvel utilizada, fornece uma medida quantitativa da habilidade de uma coluna de separar dois analitos em uma dada condição, e foi calculada de acordo com a Equação 2 (COLLINS et. al, 2006; SKOOG et. al, 2012).

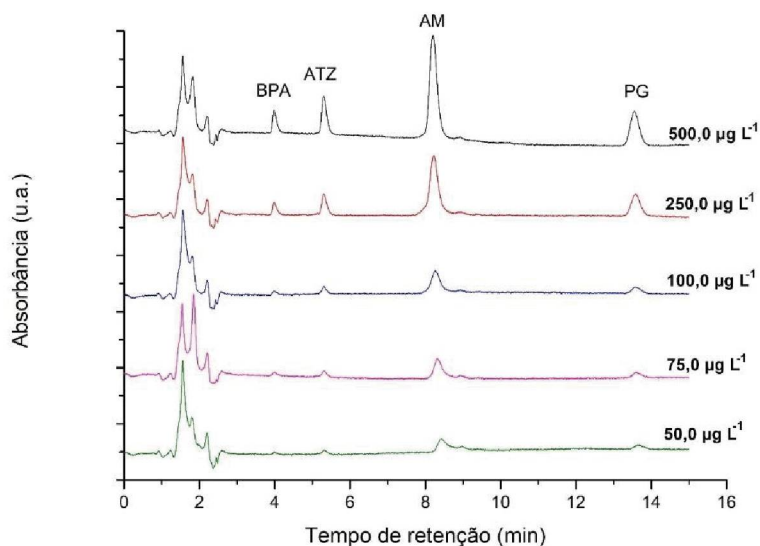
$$R_s = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_B + W_A} \quad (2)$$

Onde t_R é o tempo de retenção em minutos, W é a largura da base do pico em minutos na linha de base, e A e B são os picos dos analitos.

Todas as resoluções foram acima de 1,5, o que indica que houve uma separação completa dos analitos (COLLINS et. al, 2006; SKOOG et. al, 2012), sendo a menor resolução entre BPA e ATZ (3,67) e a maior resolução entre AM e PG (6,31), o que pode ser verificado no cromatograma da mistura (Figura 38).

Em seguida, foram efetuadas as separações cromatográficas para diferentes concentrações em triplicata, visando a elaboração de uma curva analítica, sendo os perfis cromatográficos apresentados na Figura 39.

FIGURA 39 – PERFIL DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA PARA BPA, ATZ, AM, E PG



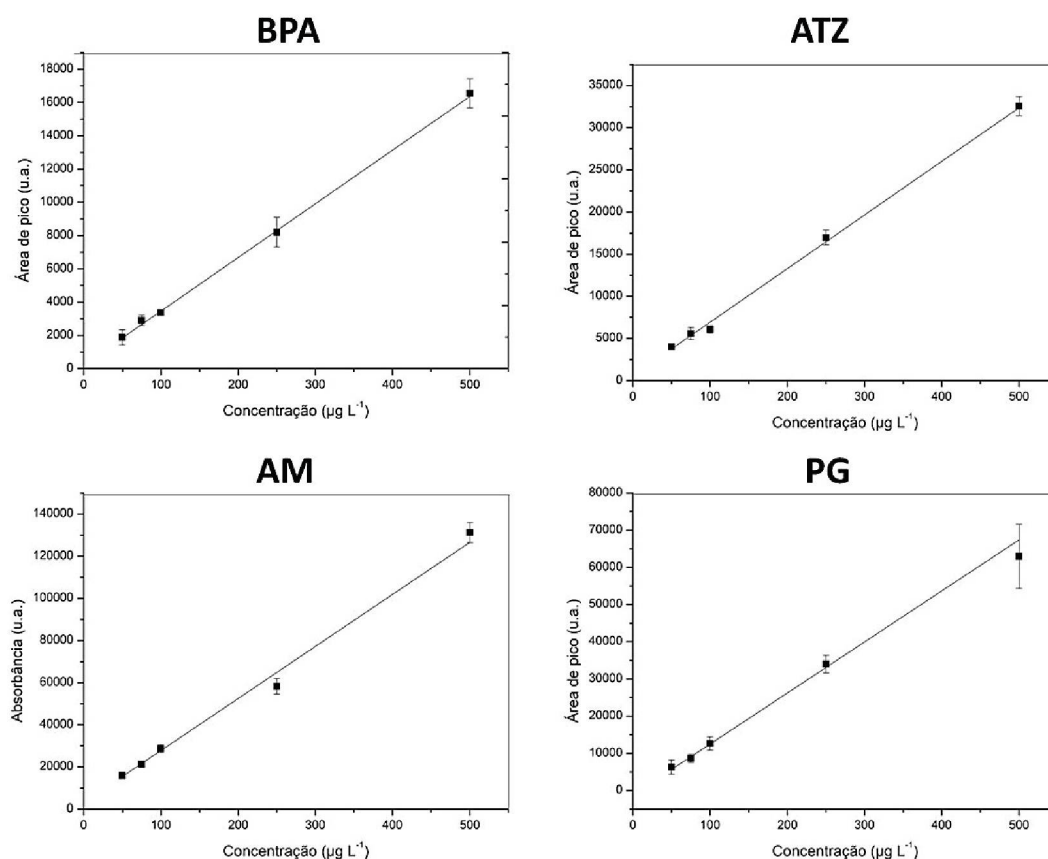
FONTE: a autora (2023).

CONDIÇÕES: Eluição isocrática ACN:água (65:35 v v⁻¹), vazão de 1,0 mL min⁻¹ λ = 240 nm (b) volume de injeção de 20 μ L.

Embora tenha sido feita a opção pelo monitoramento em 240 nm, que não seria a opção mais adequada para atender aos quatro analitos, foi possível integrar as áreas dos picos sem dificuldades, mesmo para a menor concentração de 50,0 μ g L⁻¹. Concentrações inferiores à essa seriam importantes para serem investigadas, contudo, não seria possível a integração para determinar as áreas dos picos de forma confiável. Isso seria particularmente importante, em função da importância ambiental de baixas concentrações no meio aquático.

Nessa condição cromatográfica foi possível obter as curvas analíticas para tais analitos, as quais estão apresentadas na Figura 40.

FIGURA 40 – CURVAS ANALÍTICAS PARA BPA, ATZ, AM, E PG



FONTE: a autora (2022).

Os parâmetros das curvas cromatográficas estão apresentados na Tabela 13. Como se pode notar, todos os coeficientes de determinação, R^2 , foram superiores a 0,99, com exceção da AM para a qual foi obtido um valor de 0,9860, indicando uma relação linear dos valores de área de pico em função das respectivas concentrações.

TABELA 13 – PARÂMETROS DE MÉRITO DAS CURVAS ANALÍTICAS

Composto	Equação da curva analítica	R^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD máximo (%)
BPA	$A = 89,79C_{\text{BPA}} + 202,1$	0,9988	7,4	22,5	20,7 ^a
ATZ	$A = 336,55C_{\text{ATZ}} - 1650,7$	0,9985	16,2	49,0	13,3 ^a
AM	$A = 679,44C_{\text{AM}} - 2708,6$	0,9860	13,2	39,9	10,9 ^a
PG	$A = 229,14C_{\text{PG}} - 958,0$	0,9956	13,9	41,8	19,8 ^b

FONTE: a autora (2022).

LEGENDA: Faixa de trabalho: 50,0-500 $\mu\text{g L}^{-1}$; ^a e ^b correspondem às concentrações de 50,0 e 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente; A = área de pico; c = concentração dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$); R^2 = coeficiente de determinação.

Os valores de desvio padrão relativo (RSD, *relative standard deviation*) se apresentaram maiores para as menores concentrações, de 50,0 e 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que de

certa forma seria esperado em decorrência das menores concentrações, comprometendo a precisão das determinações.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com o proposto pela Anvisa (2016), pelas equações 3 e 4. Onde s é o desvio padrão obtido pelo intercepto com o eixo y , considerando-se três curvas analíticas, e S é o valor médio do coeficiente angular obtido com base nas três curvas analíticas.

$$LOD = \frac{3,3.s}{S} \quad (3) \quad LOQ = \frac{10.s}{S} \quad (4)$$

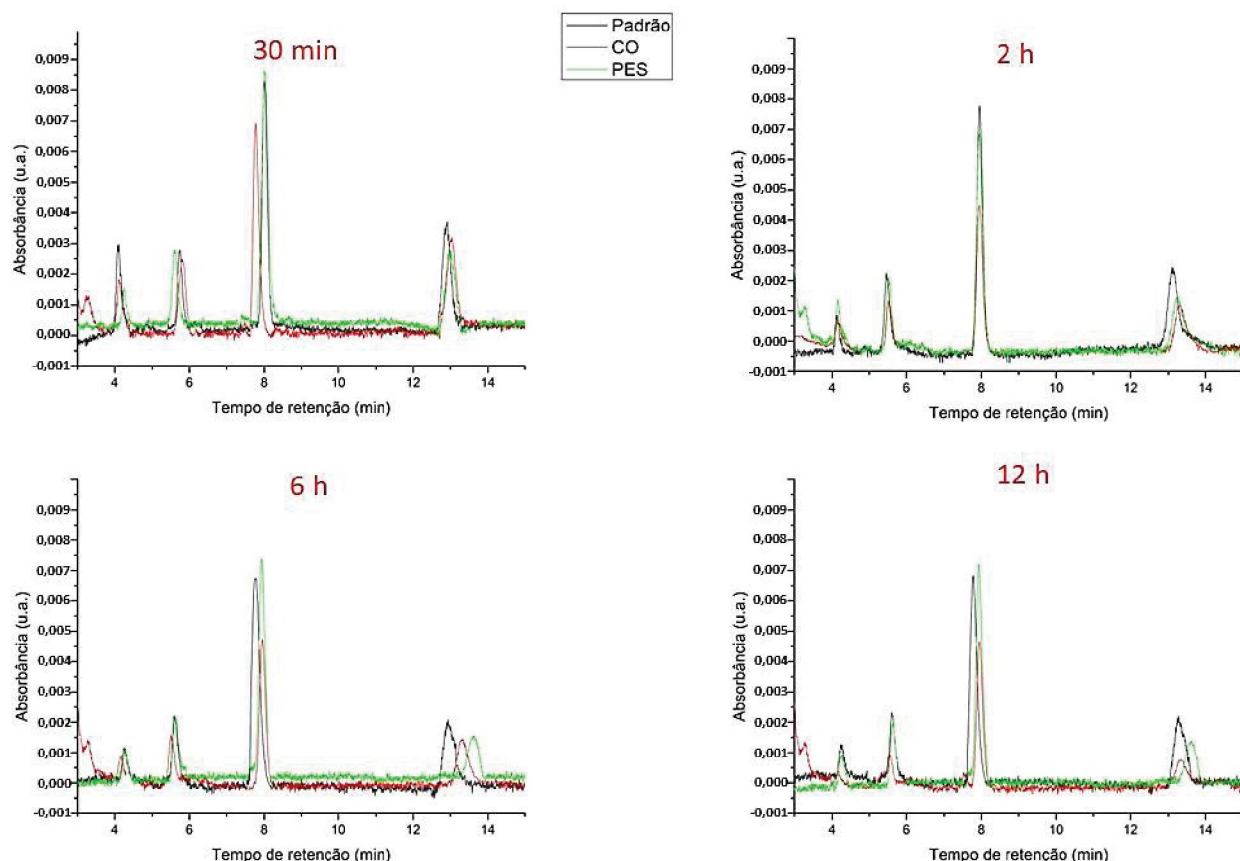
Em todos os casos os valores de LOD e LOQ foram menores que o primeiro ponto da curva analítica. As maiores sensibilidades, observadas pelos coeficientes angulares das equações das curvas, foram para a AM e ATZ, seguidos pela PG e BPA. De modo geral, os parâmetros de mérito observados foram satisfatórios, considerando a técnica de LC-DAD, e assim serão empregados para avaliar o processo de sorção dos quatro compostos nas MFs produzidas em laboratório.

A sensibilidade de um método analítico é a capacidade do método em distinguir duas concentrações próximas (AMARANTE et al., 2001), de acordo com o coeficiente angular da curva analítica (CAUSON, 1997). De tal modo, as maiores sensibilidades foram observadas para a AM e ATZ, seguidos da PG e BPA. Nos métodos mais sensíveis uma pequena diferença de concentração do analito causa grande variação da área de pico. Todavia um método que possui baixa sensibilidade não necessariamente possui um baixo LOD, como é o caso da AM, que possui a maior sensibilidade, tem o LOD muito próximo da PG, que possui uma menor sensibilidade dentre os outros analitos.

4.6. Ensaios de sorção com PES e CO

Os cromatogramas obtidos no estudo de sorção para cinco dos dez tempos de contato estudados estão apresentados maneira comparativa na Figura 41.

FIGURA 41 – CROMATOGRAMAS DA SORÇÃO DO CO E PES DE MANEIRA COMPARATIVA EM DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO



FONTE: a autora (2023).

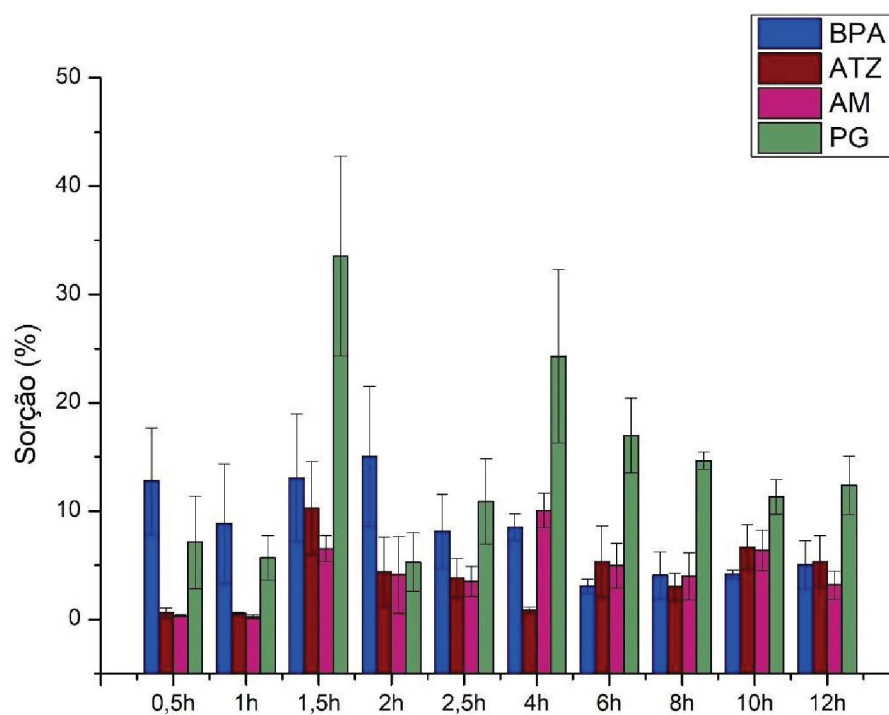
LEGENDA: Massa de MF 500 mg, com volume de solução de 100 mL, concentração inicial dos analitos de $250 \mu\text{g L}^{-1}$

A partir dos cromatogramas foi possível observar a maior sorção do CO frente ao PES, possuindo uma maior diferença a partir de 6 h. Apesar do alto tempo de contato com os analitos, o estudo de sorção poderia ser conduzido em um maior tempo de contato para se confirmar o equilíbrio de sorção, em especial para o caso do CO, que foi perceptível um aumento no processo de sorção com o aumento do tempo de contato.

As fibras de PES são menos sensíveis às influências ambientais, como sorção, do que as fibras de CO (CALVALCANTI et al., 2010), tendo uma recuperação de umidade na faixa de 0,4-0,5% a 65 % de umidade ambiente, o que resulta em uma fácil acumulação de cargas elétricas estáticas (GONG et al., 2017). O PES tem uma capacidade de interação tão baixa que na indústria têxtil para realizar o seu tingimento requer um grande consumo de água e um sistema de alta temperatura e pressão (AHANI et al. 2013).

O gráfico de sorção entre os compostos e o PES está apresentado na Figura 42, sendo que os resultados foram obtidos em triplicata e a Figura 43 representa as principais interações que ocorrem entre o PES e os CECs estudados.

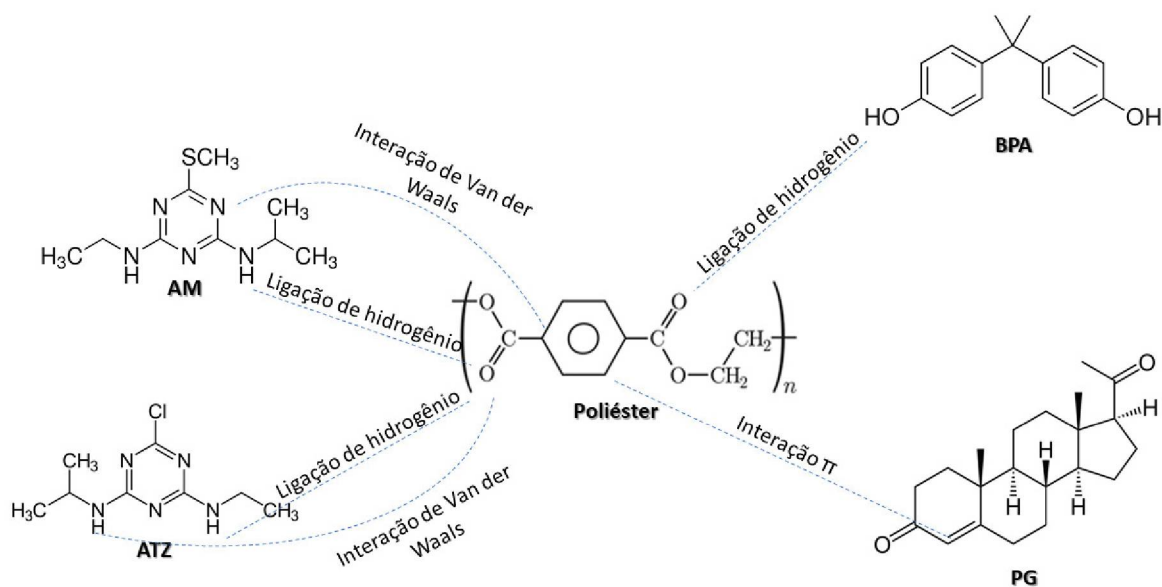
FIGURA 42 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DOS CECs COM O PES



FONTE: a autora (2023).

LEGENDA: Massa de PES 500 mg, com volume de solução de 100 mL, concentração inicial dos analitos de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$.

FIGURA 43 – PRINCIPAIS INTERAÇÕES ENTRE O PES E OS CECs NO ESTUDO DE SORÇÃO



FONTE: a autora (2023).

O BPA ($\log K_{ow} = 3,64$) possui grupamento -OH em posição para e configuração angular, o que facilita para ocorrer ligações de hidrogênio com outras substâncias (DAL MAGRO, 2013), porém esta interação com o PES ocorreu mais fortemente no início, de 30 minutos, da ordem de $13 \pm 5 \%$ a 2 h, $15 \pm 6 \%$, com os maiores valores de sorção dentre os observados, e decaiu depois desse tempo, chegando a sorção ao redor de $5 \pm 2 \%$ em 12 h. De modo geral, o percentual de sorção foi diminuindo com o aumento do tempo de contato.

He et al. (2013) estudaram a sorção do BPA em nanotubos feitos de fios de PES, e obtiveram uma sorção máxima de 28,1% após manter 60 mg de nanotubos em contato com o PES em agitação por 2 h, sendo que no presente trabalho a maior sorção obtida para a MF de PES pura foi de 19,4 % em 90 min. Apesar do baixo processo de sorção, o BPA já foi quantificado em MPs encontrados em animais marinhos com teores variando de 5 ng g^{-1} a 302 ng g^{-1} (BARBOZA et al., 2020).

A ATZ ($\log K_{ow} = 2,70$) possui como principais interações de Van der Waals, e por meio de ligação de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio e nitrogênio dos anéis triazínicos (CASILLAS-ITUARTE; ALLEN, 2009), como a estrutura química do PES é predominantemente apolar, a primeira interação rege com mais intensidade o estudo de sorção. Como constatado no estudo de sorção esta interação não ocorre com tanta intensidade como no BPA com o PES, sendo o maior valor de sorção próximo a $10 \% \pm 4$ em 90 min, havendo uma tendência aparente dos valores médios serem relativamente constantes, e na maioria dos casos, muito baixos.

Fatema e Farenhorst (2022) estudaram a sorção de herbicidas, incluindo ATZ, em MPs, em uma condição experimental de 0,1 g de MP em 10 mL por 24 e 48 h, e não observaram mais que 6 % de sorção em MPs devido a suas características hidrofóbicas. Wang et al. (2022) estudaram a sorção da ATZ em MPs e concluíram que os íons presentes em águas na natureza interferem a sorção, pois os íons são sorvidos pelas partículas dos MPs por atração eletrostática, aumentando a sorção de cerca de 4 para 25,9 % em 24 h.

A AM ($\log K_{ow} = 2,63$) possui propriedades físico-químicas muito parecidas com a ATZ, uma vez que possuem a capacidade de fazer ligação de hidrogênio por meio da ligação -NH e interações de Van der Waals, com uma pequena diferença entre o $\log K_{ow}$ dentre os dois. Os valores de percentuais de sorção da AM, foram na grande maioria dos casos similares àqueles observados para a ATZ, talvez em decorrência das similaridades dos valores de $\log K_{ow}$ 2,7 (ATZ) e 2,63 (AM). Não foi encontrado na literatura estudos envolvendo a sorção da AM com PES e MPs para efeito de comparação, sendo essa uma lacuna existente.

A PG ($\log K_{ow} = 3,87$) pode interagir fortemente com os polímeros pois possui características de doador e aceptor de prótons, podendo efetuar ligações de hidrogênio,

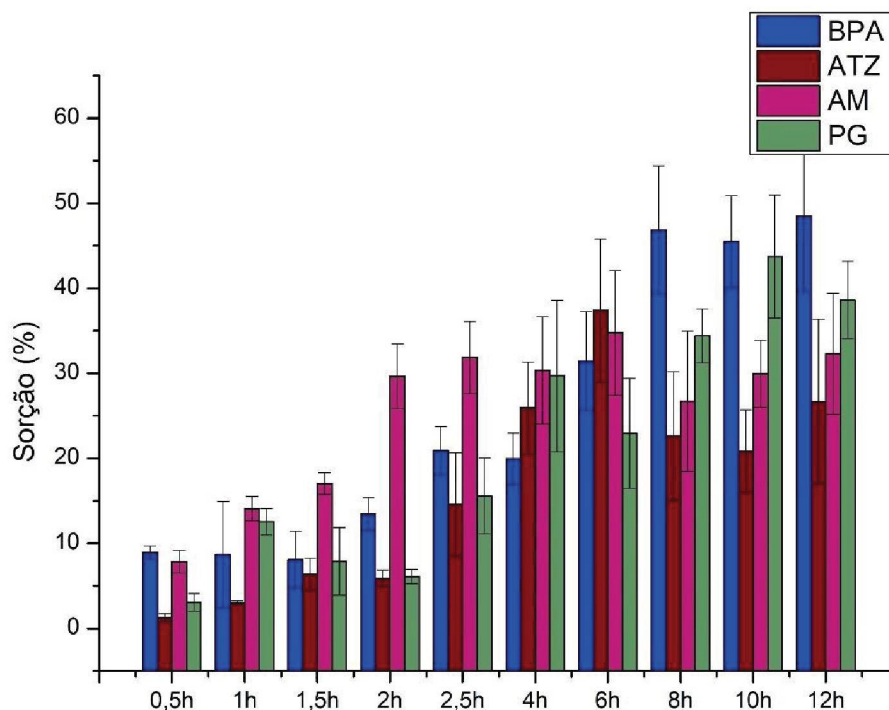
além disso possui a capacidade de fazer interação π com o benzeno (SCHÄFER et al., 2011), sendo que para este composto o maior percentual de sorção foi $34 \% \pm 10$, verificado em 90 min, porém esse valor diminuiu chegando a $12 \% \pm 3$ em 12 h.

Dias et al. (2023) estudaram a sorção da PG em MP de poliamida com 20 mg de M em 2,0 mL de solução a 80 rpm até 108 h, e constataram uma sorção de 90 % de PG (DIAS et al., 2023). Não foram encontrados resultados na literatura envolvendo a sorção de PG em PES para efeitos de comparação.

Considerando a interação dos quatro compostos com o PES, e embora não tenha sido feito um estudo mais aprofundado, como a determinação de isothermas de sorção, pode-se inferir que o processo de sorção dos compostos foi pouco significativo e aparentemente houve um processo de auto dessorção com o aumento do tempo de contato.

Um estudo similar foi efetuado para o CO com os quatro compostos, sendo que na Figura 44 são apresentados os resultados, e a Figura 45 representa as principais interações que ocorrem entre o CO e os CECs estudados.

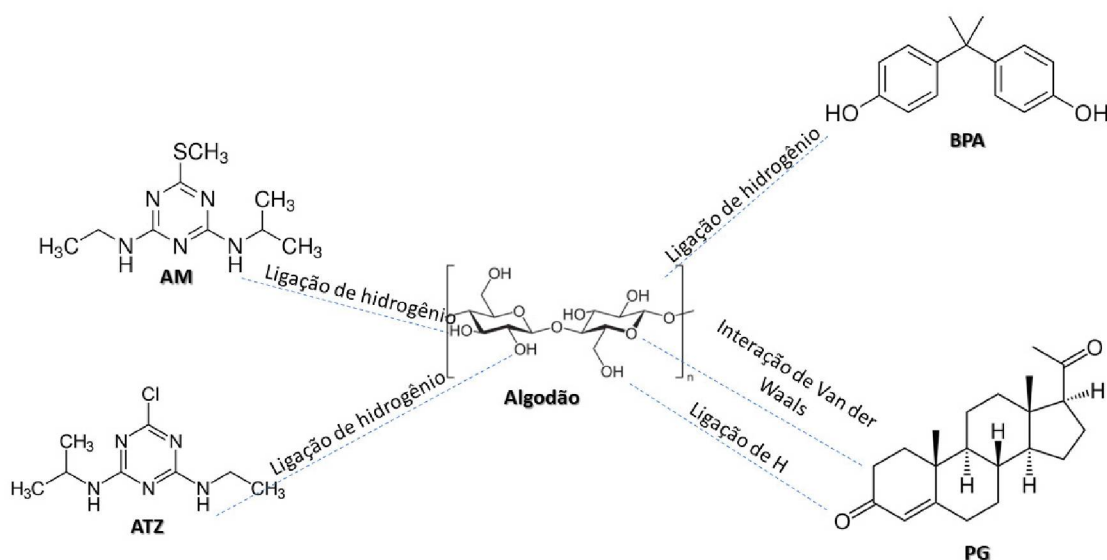
FIGURA 44 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DOS CECs COM O CO



FONTE: a autora (2023).

LEGENDA: Massa de CO 500 mg, com volume de solução de 100 mL, concentração inicial dos analitos de $250 \mu\text{g L}^{-1}$.

FIGURA 45– PRINCIPAIS INTERAÇÕES ENTRE O CO E OS CECs NO ESTUDO DE SORÇÃO



FONTE: a autora (2023).

O comportamento sortivo dos compostos diferiu de modo considerável em comparação com o estudo com o PES. Os quatro compostos demonstraram um aumento no processo de sorção, com o aumento do tempo de contato, o que sugere a necessidade da realização de estudos em tempos mais longos para o CO.

O CO possui alta capacidade de interação pois possui três hidroxilas por unidade de glicose que podem formar ligações de hidrogênio, conferindo alta capacidade de sorção (SIROKA et al., 2008).

No caso do BPA que assim como o CO também possui grupos -OH para formar ligações de hidrogênio, a sorção com este CEC foi relativamente mais elevada, atingindo $49 \% \pm 9$ de sorção em 12 h. Não foi encontrado na literatura estudos de sorção envolvendo algodão e BPA.

Davis et al. (1965) estudaram a sorção da ATZ em algodão e encontraram que em 12 h com uma concentração de 3 mg L^{-1} a porcentagem de ATZ sorvida foi 64 % por grama de CO, e concluíram que a sorção a ATZ aumenta com o aumento de concentração e tempo de contato com o CO, ocorrendo a estabilidade em 48 h. No presente estudo no maior tempo estudado de 12 h, foi observado um valor de sorção de $27 \% \pm 10$. Contudo, de acordo com o perfil observado do aumento do processo de sorção com o tempo de contato, possivelmente seria observado um maior percentual de sorção.

Não foi encontrado na literatura estudos envolvendo a interação de AM com CO ou fibras celulósicas, porém o comportamento da AM foi similar ao da ATZ, provavelmente devido às suas características similares, como o $\log K_{ow}$, havendo um aumento de sorção com o aumento de tempo de contato com o CO. Contudo, a AM foi sorvida em maior

quantidade pelo CO do que a ATZ, com um valor de sorção máximo ao redor de $35 \% \pm 7$ em 6 h.

Para a PG também não foi encontrado na literatura estudos envolvendo a interação com CO ou fibras celulósicas, de modo que apesar de seu alto valor de $\log K_{ow}$, frente aos demais compostos estudados, foi observado um valor de sorção relativamente alto de $44 \pm 7 \%$ em 10 h, indicando que as ligações de hidrogênio, que provavelmente ocorrem, devem ser significativas nessas condições.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

As máquinas de lavar possuem sistemas de filtração interno, com o intuito de remover as MFs, e evitar sua liberação para o meio aquático; apesar disso, consideráveis quantidades de MFs são liberadas, conforme foi constatado pelas massas retidas nas peneiras de 106 μm e principalmente de 25 μm de abertura. Considerando a massa total de MFs liberadas por três diferentes máquinas nas duas peneiras, próximo a 0,5 – 2,0 g, pode-se inferir que grandes quantidades de fibras são liberadas, devido à lavagem de roupas, e por isso a importância de um maior número de estudos e o uso de máquinas diferentes para contemplar esse tipo de avaliação.

Os resíduos de sabão em pó com MFs foram submetidos à determinação do teor de cinzas, e foi possível observar que a natureza das MFs obtidas na máquina A, foi muito diferente das características obtidas para as MFs geradas pelas máquinas B e C, embora empregando os mesmos materiais de confecção das roupas (CO e PES). Isso sugere uma anomalia em função dos resultados tão discrepantes que foram observados em relação aos teores de cinzas. Os resíduos foram submetidos a análise por SEM-EDS e foi possível estipular sua composição, tendo elevados teores de carbono (58,4 a 68,7 %) e oxigênio (28,1 % a 37,5 %). Com base nos elevados teores de cinzas e nos resultados obtidos por SEM-EDS, pode-se inferir que é de grande importância a determinação de matéria mineral nos resíduos presentes nas MFs. Tais resíduos, aparentemente estão vinculados aos hábitos das pessoas, podendo arrastar partículas minerais nas roupas, bem como a presença de matéria mineral proveniente do sabão em pó, embora estudos adicionais seriam necessários nesse sentido. Isso mostra a relevância de se considerar o uso das roupas, bem como o uso do sabão utilizados na lavagem, apesar os resíduos de sabão em pó interferirem na quantificação de MFs, há emaranhados de MFs em volta desses resíduos que não podem ser desconsiderados.

Foram produzidos manualmente resíduos das MFs de CO e PES que foram caracterizados por FTIR-ATR, de modo que se confirmou a composição dos tecidos, em boa concordância com a literatura; além disso, a avaliação por SEM, foi útil para auxiliar na confirmação do tamanho das MFs, se confirmando uma boa metodologia para a obtenção de MFs.

A ordem de sorção para PES ocorreu em $\text{AM} < \text{ATZ} < \text{BPA} < \text{PG}$, e no CO $\text{ATZ} < \text{AM} < \text{PG} < \text{BPA}$, sendo que foi mais significativa a interação do BPA e PG com superfícies com diferentes polaridades. Além disso, mesmo que o CO seja mais biodegradável que o PES, este pode carregar poluentes com maior facilidade, devido a sua alta sorção frente ao PES. Entretanto, o PES é menos biodegradável, o que acarreta na sua maior permanência no meio ambiente, e mesmo dos próprios CECs que sorvem em sua

superfície.

De modo geral, o presente estudo permitiu inferir a exacerbada liberação de MFs para o ambiente aquático, ainda que em alguns casos sejam menores. Estudos com uma maior quantidade de máquinas seriam essenciais de serem conduzidos, visando ter um panorama mais claro sobre essa problemática. A presença de tais MFs liberadas das residências, pode gerar um considerável impacto em termos ambientais e transporte de contaminantes, além da possibilidade de tais MFs serem ingeridas por organismos presentes no meio aquático. Também seria de fundamental importância a realização de experimentos com contaminantes de diferentes classes, e em menores faixas de concentração, mais representativas das condições do ambiente aquático.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. Studying the thermodynamic parameters of disperse dyeing of modified polyethylene terephthalate sheets using hyperbranched polymeric additive as a nanomaterial. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 1956–1962, 2013.
- ALAMBIAGA-CARAVACA A. M.; DOMENECH-MONSELL I. M.; SEBASTIÁN-MORELLÓ, M.; MIRANDA, M.; BALAGUER-FERNÁNDEZ, C.; CALATAYUD-PASCUAL, A.; RODILLA, V.; LÓPEZ-CASTELLANO, A. HPLC-UV analytical validation of a method for quantification of progesterone in ex vivo trans-corneal and trans-scleral diffusion studies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 193, p. 1-6, 2021.
- ALMROTH, B. M. C.; ÅSTRÖM, L.; ROSLUND S.; PETERSSON, H.; JOHANSSON, M.; NILS-KRISTER, P. Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 1191-1199, 2018.
- AMARANTE J. O. P.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R.; VALE, M. L. B. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Cadernos de Pesquisa**, v. 12, p. 116-131, 2001.
- AMÉLINEAU, F.; BONNET, D.; HEITZ, O.; et al. Microplastic pollution in the Greenland Sea: Background levels and selective contamination of planktivorous diving seabirds. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 1131–1139, 2016.
- ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011.
- ANVISA. Consulta Pública nº 129, de 12 de fevereiro de 2016. Diário Oficial da União, 2016.
- ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. Herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Brasil: consumo industrial de fibras e filamentos - 1970 a 2018**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/uploads/arquivos/Consumo%20Industrial%20de%20Fibras%20e%20Filamentos%20-%201970%20a%202018%20-.pdf>>. Acesso em: 15 de outubro de 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12744: Fibras têxteis**. Rio de Janeiro, 1992.
- ATHEY S. N.; ALMROTH B. C.; GRANEK E. F.; HURST P.; TISSOT A. G.; WEIS J. S. Unraveling Physical and Chemical Effects of Textile Microfibers. **Water**, v. 14, ed. 3797, p. 1-16, 2022.
- BAJPAI, D.; TYAGI V. K. Laundry Detergents: An Overview. **Journal of Oleo Science**, v. 7, ed. 56, p. 327-340, 2007.

- BAJWA, S. G.; BAJWA, D. S.; HOLT, G.; COFFELT, T.; NAKAYAMA, F. Properties of thermoplastic composites with cotton and guayule biomass residues as fiber fillers. **Industrial Crops and Products**, v.33, n.3 p.747-755, 2011.
- BAL, B.; GHOSH, S.; DAS, A. P. Microbial recovery and recycling of manganese waste and their future application: a review. **Geomicrobiology Journal**, v. 36, n. 1, p. 85–96, 2019.
- BANER, A. L.; PIRINGER, O. Preservation of Quality through Packaging. **Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals**, Second Edition, p. 1–13, 2008.
- BARBOZA L. G.; CUNHA S. C.; MONTEIRO C.; FERNANDES J. O.; GUILHERMINO L. Bisphenol A and its analogs in muscle and liver of fish from the north east atlantic ocean in relation to microplastic contamination. exposure and risk to human consumers. **Journal of Hazardous Material**, v. 393, ed. 5, n. 122419, 2020.
- BARLETTA, M.; LIMA A. R. A.; COSTA M. F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. **Science of the Total Environment**. v.651, p. 1199–1218, 2019.
- BARNES, D. K. A.; GALGANI, F.; THOMPSON, R. C.; BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1985–1998, 2009.
- BARROWS A. P. W.; CATHEY S. E.; PETERSEN C. W. Marine environment microfiber contamination: Global patterns and the diversity of microparticle origins. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 275-284, 2018.
- BERGMAN Å. HEINDEL J. J. JOBLING S. KIDD K. A. ZOELLER R. T. State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012: Summary for Decision-Makers. **UNEP and WHO**, Geneva, Switzerland, 2013.
- BIANCHETTI, G. O.; DEVLIN C. L.; SEDDON K. R. Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review. **RSC Advances**, v. 5, p. 65365-65384, 2015.
- BOUCHER, J.; FRIOT D. **Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources**. Gland, Switzerland: IUCN, p. 43, 2017.
- 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.
- CAI, Y.; YANG, T.; MITRANO, D. M.; HEUBERGER, M.; HUFENUS, R.; NOWACK, B. Systematic study of microplastic fiber release from 12 different polyester textiles during washing. **Environmental Science Technology**, v. 54, ed. 8, p. 4847-4855, 2020.
- CAVALCANTI, W. S.; DE LIMA A. G. B.; DE CARVALHO L. H. Sorção de água em compósitos de poliéster insaturado reforçados com tecido de juta e juta/vidro: modelagem, simulação e experimentação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, n. 1, p. 78-83, 2010.
- CAPECI S.; WELCH, R. G. Detergent Ingredients. In: CAPECI S.; WELCH, R. G.

- CARMO, D.A.; CARMO, A.P.B.; PIRES, J.M.B.; OLIVEIRA, J.L.M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água**, v.8, ed. 1, p. 133–143, 2013.
- CARPENTER, E. J.; SMITH, K. L. Plastics on the Sargasso sea surface. **Science**, v. 175, n. 4027, p. 1240–1241, 1972.
- CASILLAS-ITUARTE N. N.; ALLEN H. C. Water, chloroform, acetonitrile, and atrazine adsorption to the amorphous silica surface studied by vibrational sum frequency generation spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 483, ed. 1-3, p. 84-89, 2009.
- CASTIGLIONI, S., ZUCCATO, E., FATTORE, E., RIVA, F., TERZAGHI, E., KOENIG, R., PRINCIPI, P., DI GUARDO, A. Micropollutants in Lake Como water in the context of circular economy: a snapshot of water cycle contamination in a changing pollution scenario. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. 12144, 2020.
- CAUSON, R. Validation of chromatographic methods in biomedical analysis: viewpoint and discussion. **Journal of Chromatography B**, v. 689, 175-180, 1997.
- CESA F. S.; TURRA A.; BARUQUE-RAMOS J. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: a review from textile perspective with a focus on domestic washings. **Science of the Total Environment**, v. 598, p. 1116-1129, 2017.
- CESA, F. S.; TURRA, A.; CHECON, H. H.; LEONARDI, B.; BARUQUE-RAMOS, J. Laundering and textile parameters influence fibers release in household washings. **Environmental Pollution**, v. 257, 2020.
- CHATEAU M.; GALET L.; SOUDAIS, Y.; FAGES, J. Processing a detergent powder formulation: Direct compression, and high shear wet granulation followed by compression. **Powder Technology**, v. 157, p.191-198, 2005.
- CHATTERJEE, S.; SHARMA, S. Microplastics in our oceans and marine health. **Field Actions Science Report**, n. Edição Especial 19, p. 54–61, 2019.
- COLE, M. A novel method for preparing microplastic fibers. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–7, 2016.
- COLE, M.; LINDEQUE, P.; HALSBAND, C.; GALLOWAY, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.
- COLE, M.; WEBB, H.; LINDEQUE, P. K.; FILEMAN, E. S.; HALSBAND C.; GALLOWAY T. S. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. **Scientific Reports**, v. 4, n. 4528, 2014.
- COLLINS, C. H.; WEST, D.; BRAGA, G. L.; PIERINA, S. B. **Fundamentos de Cromatografia**. ed. 1 São Paulo: Unicamp, 2006.
- COLTON, J. B.; KNAPP, F. D.; BUMS, B. R. Plastic Particles in Surface. **Science**, v. 185, n. 4150, p. 491–497, 1974.

- CONSUL. **Manual de Instruções**: Consul CWL10 Mare Super. São Paulo: Consul.
- COSTA, M.; DE LIMA, A.; ROSA, J. M. Fibre in Brazil: properties and profile of current principal fiber used in the clothing sector. *In*: **9º Colóquio de Moda**, 2013, Fortaleza.
- COURTENE-JONES, W.; QUINN, B.; GARY, S.F.; MOGG, A.O.; NARAYANASWAMY, B.E. Microplastic pollution identified in deep-sea water and ingested by benthic invertebrates in the Rockall Trough, North Atlantic Ocean. **Environmental Pollution**, n. 231, p. 271–280, 2017.
- CUNNINGHAM, E.M.; SIGWART, J.D. Environmentally accurate microplastic levels and their absence from exposure studies. **Integrative and Comparative Biology**, v. 59, p. 1485-1496, 2019.
- DAL MAGRO, R. **Remoção de Bisfenol A em águas contaminadas através de processos de separação por membranas e de sorção**. 2013. 132 p. Dissertação de mestrado (Fenômenos de transporte e operações unitárias) – UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- DALBERG ADVISORS. **Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização**. Gland: WWF, 2019. 48 p.
- DAVIS, D. E.; GRAMLICH, J. V.; FUNDERBURK JR, H. H. Atrazine Absorption and Degradation by Corn, Cotton, and Soybeans. **Weed Science Society of America and Allen Press**, v. 13, ed. 3, p. 252-255, 1965.
- DE FALCO, F.; COCCA, M.; AVELLA, M.; THOMPSON, R. C. Microfiber Release to Water, Via Laundering, and to Air, via Everyday Use: A Comparison between Polyester Clothing with Differing Textile Parameters. **Environmental Science Technology**, v. 54, p. 3288-3296, 2020.
- DE FALCO, F.; GULLO, M. P.; GENTILE, G. Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 916–925, 2018.
- DE FALCO, F.; PACE E. D.; COCCA, M.; AVELLA, M. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. **Scientific Reports**, v. 9, n. 6633, 2019.
- DE SOUZA, L. F. C. B.; MONTAGNER, C. C.; ALMEIDA, M. B.; EMÍLIA KIYOMI KURODA, E. K.; VIDAL, C.; ROBERTA LEMOS FREIRE, R. L. Determination of pesticides in the source and drinking waters in Londrina, Paraná, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 40, ed. 3, p. 1153-1164, 2019.
- DEGANI, O., GEPSTEIN, S. AND DOSORETZ, C. G. A new method for measuring scouring efficiency of natural fibers based on the cellulose-binding domain β -glucuronidase fused protein. **Journal of Biotechnology**, v. 107, p. 265–73, 2004.
- DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001.

- DEY, S. G.; BANO, F.; MALIK, A.; PRASAD, M. N. V.; VITHANAGE M.; KAPLEY, A. Pharmaceuticals and Personal Care Products Waste Management and Treatment Technology: Emerging Contaminants and Micro Pollutants. Elsevier Inc, Reino Unido, p. 1-26, 2019.
- DIAS A. M.; BATISTA P. R.; DUCATI L. C.; MONTAGNER C. C. Insights into sorption and molecular transport of atrazine, testosterone, and progesterone onto polyamide microplastics in different aquatic matrices. **Chemosphere**, v. 318, n. 137949, 2023.
- DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PERERIA R. D. O. Ocorrência De Atrazina Em Águas No Brasil E Remoção No Tratamento Da Água: revisão bibliográfica. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, p. 149-168, 2018.
- DOCHIA, M.; SIRGHIE C.; KOZŁOWSKI, R. M.; ROSKWITALSKI, Z. Cotton fibres. *In*: KOZŁOWSKI, R. M. **Handbook of Natural Fibres**, v. 1, Cambridge: Woodhead, p. 11-22, 2012.
- DONG, C.D.; CHEN, C.W.; CHEN, Y.C.; CHEN, H.H.; LEE, J.S.; LIN, C.-H. Polystyrene microplastic particles: In vitro pulmonary toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, n. 121575, 2020.
- DONG, X.; ZHANG, Z.; MENG, S.; PAN, C.; YANG, M.; WU, X.; YANG, L.; XU H. Parental exposure to bisphenol A and its analogs influences zebrafish offspring immunity. **Science of The Total Environment**, v. 610-611, p. 291-297, 2018.
- DOYLE, M. J.; WATSON, W.; BOWLIN, N. M.; SHEAVLY, S. B. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. **Marine Environmental Research**, v. 71, n. 1, p. 41–52, 2011.
- DREILLARD, M.; BARROS C. F.; ROUCHON V.; EMONNOT C.; LEFEBVRE V.; MOREAUD M.; GUILLAUME D.; RIMBAULT F.; PAGEREYB F. Quantification and morphological characterization of microfibers emitted from textile washing. **Science of the Total Environment**, v. 832, n. 154973, 2022.
- DRIS, R.; GASPERI, J.; TASSIN B. Sources and Fate of Microplastics in Urban Areas: A Focus on Paris Megacity. *In*: WAGNER, M.; LAMBERT, S. **Freshwater Microplastics Emerging Environmental Contaminants?** v. 58. Cham: Springer Open, 2018. p. 69-84.
- EAST, A. J. Polyester fibres. *In*: MCINTYRE J. E. **Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. Ed 1. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005. p. 95-157.
- EERKES-MEDRANO D.; THOMPSON R.C. ALDRIDGE D.C. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water Research**, v. 75, ed. 15, p. 63–82, 2015.
- ELECTROLUX. **Manual de Instruções**: Lavadora de roupas LTF12. Curitiba: Electrolux, 2011.
- ELIZALDE-VELÁZQUEZ, A.; SUBBIAH, S.; ANDERSON, T. A.; et al. Sorption of three common nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) to microplastics. **Science of the Total**

- Environment**, v. 715, p. 136974, 2020.
- EMBRAPA. **ISSN 0103-0205, documento 236**: Procedimentos para Análise Lignocelulósica, Campina Grande, 2010.
- FATEMA M.; FARENHORST A. Sorption of pesticides by microplastics, charcoal, ash, and river sediments. **Journal of Soils and Sediments**, v. 22, p. 1876-1884, 2022.
- FIRMINO P. T.; ALVES S. M.; BELTRÃO N. E. M.; SILVA A. C.; ALVES H. S. Determinação dos componentes químicos das sementes de algodão colorido variedade brs rubi pelo método de cromatografia gasosa. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DO ALGODÃO, 5, 2005. **Anais...** Salvador: 2005.
- FONTANA, G. D.; MOSSOTTI, R.; MONTARSOLO, A. Assessment of microplastics release from polyester fabrics: The impact of different washing conditions. **Environmental Pollution**, v. 264, n. 113960, 2020.
- GAGO, J.; CARRETERO, O.; FILGUEIRAS, A. V.; VIÑAS, L. Synthetic microfibers in the marine environment: A review on their occurrence in seawater and sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 365–376, 2018.
- GALVÃO, A.; ALEIXO, M.; DE PABLO, H.; LOPES, C.; RAIMUNDO, J. Microplastics in wastewater: microfiber emissions from common household laundry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 26643-2664, 2020.
- GEENS, T.; AERTS, D.; BERTHOT, C.; BOURGUIGNON, J. P.; GOEYENS, L.; LECOMTE, P.; MAGHUIN-ROGISTER, G.; PIRONNET, A. M.; PUSSEMIER, L.; SCIPPO, M. L.; VAN LOCO J.; COVACI A. A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 3725-3740, 2012.
- GEHLEN, L. R.; SOUZA, S. G.; KOLLER E.; PEZZIN A. P. T.; SYDENSTRICKER T. H. D. Estudo das propriedades térmicas de compósitos híbridos de resina poliéster insaturada com fibras lignocelulósicas (açaí e curauá). *In*: Congresso Brasileiro de Polímeros, 12, 2013, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: UFSC, 2013.
- GEYER R.; GAVIGAN J.; JACKSON A. M.; SACCOMANNO V. R.; SUH S.; GLEASON M. G. Quantity and fate of synthetic microfiber emissions from apparel washing in California and strategies for their reduction. **Environmental Pollution**, v. 298, n. 118835, 2022.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, ed. 3, p. 695-706, 2007.
- GONG, X.; CHEN, X.; ZHOU, Y. Advanced weaving technologies for highperformance fabrics. *In*: MCLOUGHLIN, J.; SABIR T. **Woodhead Publishing Series in Textiles**, ed. 1, Cambridge: Woodhead Publishing, 2017, p. 75-112.
- GRANCARIC, A. M.; TARBUK, A.; PUSIC, T. Electrokinetic properties of textile fabrics. **Coloration Technology**, v. 121, n. 4, p. 221–227, 2005.
- GUEDES-ALONSO, R., SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRIGUEZ, J. J. Analysis of

- microplastics-sorbed endocrine-disrupting compounds in pellets and microplastic fragments from beaches. **Microchemical Journal**, v. 171, p. 1-8, 2021.
- HABIB D.; LOCKE D. C.; CANNONE L. J. Synthetic fibers as indicators of municipal sewage sludge, sludge products, and sewage treatment plant effluents. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 103, p. 1-8, 1996.
- HAN, Y.; SHI W.; TANG Y.; ZHOU, W.; SUN H.; ZHANG, J.; YAN, M.; HU L.; LIU, G. Microplastics and bisphenol A hamper gonadal development of whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) by interfering with metabolism and disrupting hormone regulation. **Science of The Total Environment**, v. 810, n. 152354, 2022.
- HARRISON, J. P.; OJEDA, J. J.; ROMERO-GONZÁLEZ, M. E. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 455–463, 2012.
- HARTLINE, N. L.; BRUCE, N. J.; KARBA, S. N.; et al. Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New or Aged Garments. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 21, p. 11532–11538, 2016.
- HE J.; YU H.; FUGETSU B.; TANAKA S.; SUN L. Electrochemical removal of bisphenol A using a CNT-covered polyester yarn electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 110, ed. 7, p. 81-85, 2013.
- HERNANDES, P. T.; FRANCO D. S. P.; GEORGIN J.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Investigation of biochar from *Cedrella fissilis* applied to the adsorption of atrazine herbicide from an aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 107408, 2022.
- HERNANDEZ, E.; NOWACK, B.; MITRANO D. M.; Synthetic Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing. **Environmental Science & Technology**, v. 12, ed. 51, p. 7036-7046, 2017.
- 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 and Technology**, v. 46, n. 6, p. 3060–3075, 2012.
- HIRAI, H.; TAKADA, H.; OGATA, Y.; YAMASHITA, R.; MIZUKAWA, K.; SAHA, M.; KWAN, C.; MOORE, C.; GRAY, H.; LAURSEN, D.; ZETTLER, E. R.; FARRINGTON, J. W.; REDDY, C. M.; PEACOCK E.; WARD, M. W. Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1683–1692, 2011.
- HSIEH, Y. L. Chemical structure and properties of cotton. *In*: GORDON, L.; HSIEH, Y. L.. **Cotton**, v. 1, Cambridge: Woodhead, p. 3-34, 2007.
- IBGE. Brasil, 2015. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/10065/0>>.

Acesso em: março de 2023.

IBGE. Curitiba, 2010. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/curitiba.html>>. Acesso em: março de 2023.

IBGE. Paraná, 2010. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr.html>>. Acesso em: março de 2023.

Industrial Crops and Products, v. 33, p. 747-755, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 104-107.

JAFFE, M.; EASTS, A. J.; FENG, X. Polyester fibers. In: JAFFE, M.; MENCZEL, J. D. **Thermal Analysis of Textiles and Fibers**. Ed 1. Kidlington: Woodhead, 2020. p. 133-149.

JOVANOVIĆ, B. Ingestion of microplastics by fish and its potential consequences from a physical perspective. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, p. 510-515, 2017.

KARKI, A.J., CAPPELLI, P., DIRKS, C., PEKAR, H., HELLENÄS, K.-E., ROSÉN, J., WESTERBERG, E. New efficient methodology for screening of selected organic micropollutants in raw- and drinking water from 90 Swedish water treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 724, n. 138069, 2020.

KASAMBALA H. R.; RWIZA M. J.; MDEGELA R. H. Levels and distribution of progesterone in receiving waters and wastewaters of a growing urban área. **Water Science & Technology**, v. 80, n. 6, p. 1109-1117, 2019.

KLEIN, S.; DIMZON I. K.; EUBELER, J.; KNEPPER, T. P.; Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment. In: WAGNER, M.; LAMBERT, S. **Freshwater Microplastics Emerging Environmental Contaminants?**. v. 58. Cham: Springer Open, 2018. p. 51-68.

LADEWIG, S. M., BAO S, CHOW A.T. Natural fibers: a missing link to chemical pollution dispersion in aquatic environments. **Environmental Science & Technology**, v. 49 p. 12609–12610, 2015.

LI L.; FREY M.; BROWNING K.; Biodegradability study on cotton and polyester fabrics. **Journal of Engineered Fibers Fabrics**, v. 5, ed. 4, p. 42–53, 2010.

LING S.D.; SINCLAIR M.; LEVI C.J.; REEVES S.E.; EDGAR G.J. Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, p. 104–110, 2017.

LIU J.; ZHOU J. H.; GUO N. Q.; MA L. Y.; YANG H. Physiochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds. **Chemosphere**, v. 262, n. 127830, 2021.

LIU, J.; YANG, Y.; DING, J.; ZHU, B.; GAO, W. Microfibers: a preliminary discussion on their definition and sources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 29497–29501, 2019.

- LIU, X.; JI, Y.; ZHANG, H.; LIU, M. Elimination of matrix effects in the determination of bisphenol A in milk by solid-phase microextraction–high-performance liquid chromatography. **Food Additives and Contaminants**, v. 25, ed. 6, p. 772-778, 2008.
- MACHADO, A. A.; KLOAS, W.; ZARFL, C.; HEMPEL, S.; RILLIG, M. C. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. **Global Change Biology**, v. 24, n. 4, p. 1405–1416, 2018.
- MACHADO, C. S.; FREGONESI, B. M.; ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; SIERRA, J.; MARTINIS, B. S.; CELERE, B. S.; MARI, M.; SCHUHMACHER, M.; NADAL, M. Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 24, n. 25, p. 20160-20172, 2017.
- MAGADINI, D. L.; GOES, J. I.; ORTIZ, S.; et al. Assessing the sorption of pharmaceuticals to microplastics through in-situ experiments in New York City waterways. **Science of the Total Environment**, v. 729, p. 138766, 2020.
- MATHALON, A.; HILL, P. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 81, n. 1, p. 69–79, 2014.
- MCCALL, E. R.; JURGENS, J. F. Chemical Composition of Cotton. **Textile Research Journal**, v. 21, ed. 19, p. 19-21, 1951.
- MCCOY, B. J.; MADRAS, G. Degradation Kinetics of Polymers in Solution: Dynamics of Molecular Weight Distributions. **AIChE Journal**, v. 43, n. 3, p. 802–810, 1997.
- MILAŠIUS, R.; JONAITIENĖ, V. Synthetic fibres for interior textiles. In: ROWE, T. **Interior textiles Design and developments**. Ed. 1. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. p. 39-45.
- MISHRA, S.; RATH, C. CHARAN; DAS, A. P. Marine microfiber pollution: A review on present status and future challenges. **Marine Pollution Bulletin**, v. 140, p. 188–197, 2019.
- MOHSEN, M.; WANG, Q.; ZHANG, L.; SUN, L.; LIN, C.; YANG, H. Microplastic ingestion by the farmed sea cucumber *Apostichopus japonicus* in China. **Environmental Pollution**, v. 245, p. 1071-1078.
- NAPPER, I. E.; THOMPSON, R. C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 39–45, 2016.
- NAVEIRA, C.; RODRIGUES, N.; SANTOS, F. S.; SANTOS L. N.; NEVES R. A. F. Acute toxicity of bisphenol A (BPA) to tropical marine and estuarine species from different trophic groups. **Environmental Pollution**, v. 268, n. 115911, 2021.
- OKUBAYASHI, S.; BECHTOLD, T. A Pilling Mechanism of Man-Made Cellulosic Fabrics - Effects of Fibrillation. **Textile Research Journal**, v. 75, ed. 4, p. 288-292, 2005.
- OPPERSKALSKI S.; SIEW S.; TAN E.; TRUSCOTT L. Preferred fiber and materials market report 2019. 2019.

- ORTIZ, C. Efeitos da ametrina na bioenergética de mitocôndrias isoladas de fígado de rato. 2021. 38 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia Animal) – Universidade Estadual Paulista, Dracena (SP), 2021. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/204571/ortiz_c_me_bdr.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em fevereiro de 2023.
- PARVINZADEH, M.; EBRAHIMI, I. Influence of atmospheric-air plasma on the coating of a nonionic lubricating agent on polyester fiber. **Radiation Effects & Defects in Solids**, v. 166, n. 6, p. 408-416, 2011.
- PETERS C.A.; THOMAS P.A.; RIEPER K.B.; BRATTON S.P. Foraging preferences influence microplastic ingestion by six marine fish species from the Texas Gulf Coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, ed. 1, p. 82–88, 2017.
- PIRC, U.; VIDMAR, M.; MOZER, A.; KRŽAN, A. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 21, p. 22206–22211, 2016.
- POKKILADATHU, H.; FARISSI, S.; SAKKARAI A.; MUTHUCHAMY M. Degradation of bisphenol A: a contaminant of emerging concern, using catalytic ozonation by activated carbon impregnated nanocomposite-bimetallic catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 72417–72430, 2022.
- PORTELLA, E. H; ROMANZINI, D.; ANGRIZANI, C. C. Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 542-547, 2016.
- Powdered Detergents**. 1st edition. Londres: Routledge, 1998. p. 38-98.
- PRATA, J.C. Airborne microplastics: Consequences to human health?. **Environmental Pollution**, n. 234, p. 115-126, 2018.
- RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of chinese herbal medicine *Prunellae Spica* by infrared spectroscopy. **Yakugaku Zasshi**, v. 129, n. 7, p. 881-886, 2009.
- RE, V. Shedding light on the invisible: addressing the potential for groundwater contamination by plastic microfibers. **Hydrogeology Journal**, v. 27, n. 7, p. 2719–2727, 2019.
- REHSE, S.; KLOAS, W.; ZARFL, C. Microplastics Reduce Short-Term Effects of Environmental Contaminants. Part I: Effects of Bisphenol A on Freshwater Zooplankton Are Lower in Presence of Polyamide Particles. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, ed. 2, p. 1-15, 2018.
- REMY, F.; COLLARD, F.; GILBERT, B.; et al. When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodebris. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 18, p. 11158–11166, 2015.
- REZAEI, M.; YAMINI, Y.; SHARIA, S.; ESRAFI, A.; SHAMSIPUR, M. Dispersive liquid–liquid

- microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water sample. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, ed. 9, p. 1511 – 1514, 2009.
- RIST, S.; HARTMANN N. B.; Aquatic Ecotoxicity of Microplastics and Nanoplastics: Lessons Learned from Engineered Nanomaterials. In: WAGNER, M.; LAMBERT, S. **Freshwater Microplastics Emerging Environmental Contaminants?**. v. 58. Cham: Springer Open, 2018. p. 51-68.
- ROBLIN B.; AHERNE J. Moss as a biomonitor for the atmospheric deposition of anthropogenic microfibrils. **Science of the Total Environment**, v. 715, n. 136973, p. 1-6, 2020.
- ROSTAMI, S.; JAFARI, S.; MOEINI, Z.; JASKULAK, M.; KESHTGAR, L.; BADEENEZHAD, A.; AZHDARPOOR, A.; ROSTAMI, M.; ZORENA, K.; DEHGHANI M. Current methods and ROSTVALL, A.; ZHANG, W.; DÜRIG, W.; RENMAN, G.; WIBERG, K.; AHRENS L.; GAGO-FERRERO, P. Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC+Polonite® in column tests – role of physicochemical properties. **Water Research**, v. 137, p. 97-106, 2018.
- ROYER, S. J.; WIGGIN K.; KOGLER M.; DEHEYD D. D. Degradation of synthetic and wood-based cellulose fabrics in the marine environment: Comparative assessment of field, aquarium, and bioreactor experiments. **Science of the Total Environment**, v. 791, n. 148060, p. 1-9, 2021.
- 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: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1999–2012, 2009.
- SADEGHNIA, H.; SHAHBA S.; EBRAHIMZADEH-BIDESKAN A.; MOHAMMADI S.; MALVANDI A.M.; MOHAMMADIPOUR A. Atrazine neural and reproductive toxicity. **Toxin Reviews**, p. 1-14, 2021.
- SAIT, S. T. L.; SØRENSEN L.; KUBOWICZ S.; VIKE-JONAS K.; GONZALEZ S. V.; ASIMAKOPOULOS A. G.; BOOTH A. M. Microplastic fibres from synthetic textiles: Environmental degradation and additive chemical content. **Environmental Pollution**, v. 268, parte B, n. 115745, 2021.
- SAMIMI, A.; GHADIRI, M.; BOEREFIJN, R.; GROOT A.T.J.; KOHLUS, R. Effect of structural characteristics on impact breakage of agglomerates. **Powder Technology**, v. 130, ed. 19, p. 429-435, 2003.
- SANCHEZ-VIDAL, A.; THOMPSON, R. C.; CANALS, M.; DE HAAN, W. P. The imprint of microfibrils in southern European deep seas. **PLoS One**, v. 13, n. e0207033, 2018.
- SAVOCA, S.; CAPILLO, G.; MANCUSO, M.; FAGGIO, C.; PANARELLO, G.; CRUPI, R.; BONSIGNORE, M.; D'URSO, L.; COMPAGNINI, G.; NERI, F.; FAZIO, E.; ROMEO, T.;

- BOTTARI, T.; SPANÒ, N. Detection of artificial cellulose microfibrils in Boops boops from the northern coasts of Sicily (Central Mediterranean). **Science of the Total Environment**, v. 691, p. 455–465, 2019.
- SCHÄFER A. I.; AKANYETI I.; SEMIÃO J. C. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, ed. 1-3, p. 100-117., 2011.
- SCHRAMM, C. High temperature ATR-FTIR characterization of the interaction of polycarboxylic acids and organotrialkoxysilanes with cellulosic material. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 243, n. 118815, p. 1-12, 2020.
- Science of Total Environment**, v. 580, p. 602–625, 2017.
- SHAO, D.; WEI, Q. Microwave-Assisted Rapid Preparation of Nano-ZnO/Ag Composite Functionalized Polyester Nonwoven Membrane for Improving Its UV Shielding and Antibacterial Properties. **Materials**, v. 11, n. 1412, p. 1-13, 2018.
- SHIRMARDI, M.; ALAVI, N.; LIMA, E. C.; TAKDASTAN, A.; MAHVI, A. H.; BABAEI, A. A. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 23-35, 2016.
- SILLANPÄÄ, M.; SAINIO, P. Release of polyester and cotton fibers from textiles in machine washings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 19313–19321, 2017.
- SILVA, P. M.; NANNY M. A. Impact of Microplastic Fibers from the Degradation of Nonwoven Synthetic Textiles to the Magdalena River Water Column and River Sediments by the City of Neiva, Huila (Colombia). **Water**, v. 12, n. 1210, p. 1-16, 2020.
- SINGH, R. P.; MISHRA, S.; DAS, A. P. Synthetic microfibers: Pollution toxicity and remediation. **Chemosphere**, v. 257, p. 127199, 2020.
- SIRI, C.; LIU, Y.; MASSET, T.; DUDEFOI, W.; OLDHAM, D.; MINGHETTI, M.; GRANDJEANA, D.; BREIDER, F. Adsorption of progesterone onto microplastics and its desorption in simulated gastric and intestinal fluids. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 23, ed. 10, p. 1566-1577, 2021.
- SIROKA, B.; NOISTERNIG M.; GRIESSER U. J.; BECHTOLD T. Characterization of cellulosic fibers and fabrics by sorption/desorption. **Carbohydrate Research**, v. 343, ed. 12, p. 2194-2199, 2008.
- SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos da Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.
- SÖRENGÅRD, M., CAMPOS-PEREIRA, H., ULLBERG, M., LAI, F.Y., GOLOVKO, O., AHRENS, L. Mass loads, source apportionment, and risk estimation of organic micropollutants from hospital and municipal wastewater in recipient catchments. **Chemosphere**, v. 234, p. 931–941, 2019.

- STANKOVIĆ, J.; MILOŠEVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, B.; SAVIĆ-ZDRAVKOVIĆ, D.; PETROVIĆ, A.; RAKOVIĆ, M.; STANKOVIĆ, N.; STOJKOVIĆ PIPERAC, M. In situ effects of a microplastic mixture on the community structure of benthic macroinvertebrates in a freshwater pond. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 41, p. 888-895, 2021.
- STANTON, T.; JOHNSON, M.; NATHANAIL P.; MACNAUGHTAN W.; GOMES R. L. Freshwater and airborne textile fibre populations are dominated by 'natural', not microplastic, fibres. **Science of the Total Environment**, v. 666, ed. 20, p. 377-389, 2019.
- STAPLES, C.; DOME, P. D.; KLECKA, G. M.; OBLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, ed. 10, p. 2149-2173, 1998.
- STAPLES, C.; VAN DER HOEVEN, N.; CLARK, K.; MIHAICH, E.; WOELZ J.; HENTGES S. Distributions of concentrations of bisphenol A in North American and European surface waters and sediments determined from 19 years of monitoring data. **Chemosphere**, v. 201, p. 448-458, 2018.
- STRADTMAN S. C.; FREEMAN J. L. Mechanisms of Neurotoxicity Associated with Exposure to the Herbicide Atrazine. **Toxics**, v. 9, n. 207, 2021.
- STRAUCH K. A. Invisible pollution: the impact of pharmaceuticals in the water supply. **American Association of Occupational Health Nurses**, v. 59, ed. 12, p. 525-532, 2011.
- TANG, Y.; HAN Y.; ZHANG W.; YU, Y.; HUANG L.; ZHOU W.; SHI, W.; TIAN D.; LIU G.; Bisphenol A and microplastics weaken the antimicrobial ability of blood clams by disrupting humoral immune responses and suppressing hemocyte chemotactic activity. **Environmental Pollution**, v. 307, n. 119497, 2022.
- TRIMPIN, S.; WIJERATHNE, K.; MCEWEN, C. N. Rapid methods of polymer and polymer additives identification: Multi-sample solvent-free MALDI, pyrolysis at atmospheric pressure, and atmospheric solids analysis probe mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, n. 1, p. 20–25, 2009.
- UNUANE, D.; TOURNAYE H.; VELKENIERS B.; POPPE K. Endocrine disorders & female infertility. **Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism**, v. 25, n. 6, p. 861-873, 2011.
- VASSILENKO, E.; WATKINS, M.; CHASTAIN, S.; MERTENS, J.; POSACKA, A. M.; PATANKAR S.; ROSS, P. S. Domestic laundry and microfiber pollution: Exploring fiber shedding from consumer apparel textiles. **Plos One**, v. 16, ed. 7, 2021.
- VOLGARE, M.; DE FALCO, F.; AVOLIO, R.; CASTALDO, R.; ERRICO, M.E.; GENTILE, G.; AMBROGI, V.; COCCA, M. Washing load influences the microplastic release from polyester fabrics by affecting wettability and mechanical stress. **Scientific Reports**, v. 11, n. 19479, 2021.
- WAGNER, M.; LAMBERT, S. Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in

- Freshwater Environments: An Overview. **Freshwater Microplastics Emerging Environmental Contaminants?**. v. 58. Cham: Springer Open, 2018. p. 1-24.
- WAGNER, M.; SCHERER, C.; ALVAREZ-MUÑOZ, D.; BRENNHOLT, N.; BOURRAIN, X.; BUCHINGER, S.; FRIES, E.; GROSBOIS, C.; KLASMEIER, J.; MARTI, T. Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know. **Environmental Sciences Europe**, v. 12, n. 26, 2014.
- WANG, Y.; LIU, C.; WANG, F.; SUN, Q. Behavior and mechanism of atrazine adsorption on pristine and aged microplastics in the aquatic environment: Kinetic and thermodynamic studies. **Chemosphere**, v. 292, p. 1-10, 2022.
- WRIGHT, S. L.; ROWE, D.; REID, M. J.; THOMAS, K. V.; GALLOWAY, T. S. Bioaccumulation and biological effects of cigarette litter in marine worms. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–10, 2015.
- WU, N. C.; SEEBACHER, F. Effect of the plastic pollutant bisphenol A on the biology of aquatic organisms: A meta-analysis. **Global Change Biology**, v. 26, ed. 7, p. 3821-3833, 2020.
- WU, P.; CAI Z.; JIN, H.; TANG, Y. Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 671-678, 2019.
- YU, J.; WANG, P.; NI, F.; et al. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 153–160, 2019.
- YU, X.; LADEWIG S.; BAO S.; TOLINE C. A.; WHITMIRE S.; CHOW A. T. Occurrence and distribution of microplastics at selected coastal sites along the southeastern United States. **Science of The Total Environment**, v. 613-614, ed. 1, p. 298-305, 2018.
- ZAMBRANO, M. C.; PAWLAK J. J.; DAYSTAR, J.; ANKENY, N.; CHENG, J. J.; VENDITTI, R. A. Microfibers Generated From The Laundering Of Cotton, Rayon And Polyester Based Fabrics And Their Aquatic Biodegradation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, p. 395-407, 2019.
- ZARFL, C.; MATTHIES, M. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic?. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 10, p. 1810–1814, 2010.
- ZHANG K.; HAMIDIAN A. H.; TUBIĆ A.; ZHANG Y.; FANG J. K. H.; E F, WU C.; LAM P. K. S.; Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. **Environmental Pollution**, v. 274, n. 116554, 2021.
- ZHAO, S.; ZHU, L.; LI, D. Microscopic anthropogenic litter in terrestrial birds from Shanghai, China: Not only plastics but also natural fibers. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 1110–1115, 2016.
- ZHAO, Z.; RONG, L.; XU, J.; LIAN J.; WANG, L.; SUN, H. Sorption of five organic compounds by polar and nonpolar microplastics. **Chemosphere**, v. 257, p. 1-9, 2020.

- ZHU, D.; CHEN, Q. L.; AN, X. L. Exposure of soil collembolans to microplastics perturbs their gut microbiota and alters their isotopic composition. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 116, p. 302–310, 2018.
- ZHU, S.; ZHANG, T.; WANG, Y.; ZHOU, X.; WANG S.; WANG Z. Meta-analysis and experimental validation identified atrazine as a toxicant in the male reproductive system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 37482-37497, 2021.