UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FISICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GUILHERME DE SANDES PARENTE

INSIGHTS ACERCA DA DEPOSIÇÃO E DA DINÂMICA MOLECULAR DE MICROPLÁSTICOS EM AMBIENTES ESTUARINOS: UM COMPARATIVO ENTRE O TEÓRICO E O EXPERIMENTAL

FORTALEZA
2025

GUILHERME DE SANDES PARENTE

INSIGHTS ACERCA DA DEPOSIÇÃO E DA DINÂMICA MOLECULAR DE MICROPLÁSTICOS EM AMBIENTES ESTUARINOS: UM COMPARATIVO ENTRE O TEÓRICO E O EXPERIMENTAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Quimica Analítica

Orientador:Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira Coorientador: Prof. Dr. Laercio Lopes Martins

FORTALEZA

2025

GUILHERME DE SANDES PARENTE

INSIGHTS ACERCA DA DEPOSIÇÃO E DA DINÂMICA MOLECULAR DE MICROPLÁSTICOS EM AMBIENTES ESTUARINOS: UM COMPARATIVO ENTRE O TEÓRICO E O EXPERIMENTAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 30/10/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Laercio Lopes Martins (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)/Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)

Profa. Dra. Vitoria Hagemann Cauduro
Universidade Federal Do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Norberto de Kássio Monteiro
Universidade Federal Do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por toda a educação e carinho que me deram ao longo da vida, permitindo que eu chegasse até aqui. Sem eles eu não seria nada e só tenho a agradecer por tudo.

. Aos meus amigos que estiveram presentes desde a minha graduação, em especial Elisson, Larissa, Iago, Cristian, Roberto, Elcia, Gabriela, Ribeiro, Ash, Iasmim e Vivian. Aos meus amigos do grupo do futebol, em especial, ao Daniel, Flávio, Carlos, Adriano, João vitor, Abel e arthur que foram essenciais para me ajudar a lidar com o estresse da graduação e mestrado

Aos amigos que fiz durante o mestrado, incluindo, Victor, Lucas, Anna, Felipe, Rufino, Christian e Carol, que foram essenciais para continuar essa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira, por todo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e por ser uma pessoa excepcional. Ao meu coorientador, Dr. Laercio Lopes Martins, por todo auxílio e conselhos prestados durante o desenvolvimento deste trabalho, tornando significativamente melhor.

Ao Osmar, Leo e Lucas pelo apoio com a parte computacional. Além disso, agradecer ao Osmar, por todo o suporte na parte computacional e por sempre ser prestativo durante todo esse período. Ao professor Dr. Norberto por ter acolhido e aberto portas para o desenvolvimento desse projeto.

Esse trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)- Código Financeiro 001..

Apressa-te a viver bem e pensa que cada dia é, por si só, um vida”

Sêneca

RESUMO

Os Microplásticos (MPs) são contaminantes persistentes e onipresentes capazes de interagir com diferentes componentes ambientais, com destaque para a matéria orgânica natural, como o ácido húmico (AH) presente nos sedimentos. Em ambientes estuarinos, essa interação é particularmente crítica, visto que estuários são conhecidos como áreas de deposição de MPs e a presença de AH é frequentemente relatada em procedimentos de extração de sedimentos. Assim, compreender a interação envolvendo MPs e AH e os mecanismos envolvidos é bastante relevante ambientalmente. Nesse estudo, abordagens experimentais e computacionais foram utilizadas para investigar a tendência de interação entre MPs do tipo polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) com AH. A abordagem experimental, associada à Análise de Componentes Principais (PCA), foi aplicada para avaliar a correlação existente entre MPs, AH e diferentes parâmetros ambientais estuarinos estudados, como granulometria (areia, cascalho e lama), matéria orgânica e carbono orgânico. A PCA permitiu observar uma correlação positiva entre MPs e AH, evidenciando a afinidade entre eles e a capacidade do AH de influenciar na distribuição dos MPs nos sedimentos estuarinos. A fim de investigar melhor essas interações, foi aplicada a técnica computacional de Dinâmica Molecular (DM). Essa técnica forneceu detalhes importantes, como a predominância de interações do tipo van der Waals na estabilização dos sistemas (AH-PE, AH-PP e AH-PS), com maior afinidade entre AH e PS em comparação aos demais, devido ao valor mais negativo de IPE. Além disso, observou- se uma redução mais significativa do número de ligações de hidrogênio envolvendo AH-H2O para o sistema contendo PS, indicando uma interação mais favorável entre AH e PS. Além disso, através do Modelo de Gradiente Independente foi possível visualizar as interações e confirmar a presença de interações do tipo van der Waals, em todos os sistemas, bem como constantar interações fortes entre AH e PS, principalmente, próximos ao átomo de oxigênio do AH. Dessa forma, essa alta afinidade impacta diretamente a dinâmica ambiental desses contaminantes em ambientes estaurinos, favorecendo a retenção e deposição nos sedimentos. Essesresultados desse trabalho evidenciam a alta afinidade entre AH e MPs, em especial ao PS, destacando a necessidade de mais estudos ambientais sobre MPs para melhor compreensão dos seus impactos em ambientes estuarinos.

Palavras-chave: poluição costeira; microplásticos; dinâmica molecular; ácido húmico.

ABSTRACT

Microplastics (MPs) are persistent and ubiquitous contaminants capable of interacting with various environmental components, particularly natural organic matter, such as humic acid (HA) present in sediments. In estuarine environments, this interaction is particularly critical, as estuaries are known to be areas of MP deposition, ant the presence of HA is frequently reported in extraction procedures. Thus, understanding the interaction between MPs and HA, and the mechanisms involved is highly relevant from an environmental perspective. In this study, experimental and computational approaches were employed to investigate the tendency of interaction between MPs of the types polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polystyrene (PS) and HA. The experimental approach, associated with Principal Component Analysis (PCA), was applied to evaluate the correlation between MPs, HA, and different studied estuarine environmental parameters, such as granulometry (sand, gravel and silt), organic matter (OM), and organic carbon (OC). The PCA revealed a positive correlation between MPs and HA, evidencing their affinity and ability of HA to influence the distribution of MPs in estuarine sediments To further investigate these interactions, the Molecular Dynamics (MD) computational technique was applied. This method provided a important details about the interaction, such as the predominance of van der Waals interactions in the stabilization of the systems (HA-PE, HA-PP, and HA-PS), with a higher affinity between HA and PS compared to the others, due to the more negative IPE value. In addition, a more significant reduction in the number of hydrogen bonds involving HA-H_2O was observed for the system containing PS, suggesting a more favorable HA-PS interaction. Through the Independent Gradient Model (IGM), it was possible to visualize the interactions and confirm the presence of van der Waals interactions in all systems, as well as to verify strong interactions between HA and PS, mainly near the oxygen atoms of HA. Therefore, the high affinity directly impacts the environmental dynamics of these contaminants in estuarine environments, favoring their retention and deposition in sediments. These results highlight the strong affinity between HA and MPs, especially PS, emphasizing the need to further environmental studies further environmental studies on MPs to better understand their impacts on estuarine environments.

Keywords: coastalpollution; microplastics; molecular dynamics; humic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas moleculares dos polímeros plásticos a) PS, b) PET, c) PVC, d) PU e) PP, f) PE 17
Figura 2 - Estrutura molecular do ácido húmico 20
Figura 3 - Mapa dos pontos de coleta localizados na APA do Rio Pacoti 25
Figura 4 - Metodologia utilizada no procedimento de extração do MPs 28
Figura 5- Metodologia utilizada na análise granulométrica 29
Figura 6 - Metodologia utilizada na análise de carbono orgânico total 31
Figura 7 - Metodologia utilizada para a extração do ácido húmico 31
Figura 8 - Metodologia utilizada para quantificação do AH nas amostras 32
Figura 9 - Estruturas otimizadas na dinâmca molecular 34
Figura 10 - Número de partículas de MPs por Kg de sedimento seco 35
Figura 11 - Número e cores dos microplásticos encontrados nos pontos de coleta 36
Figura 12 - Percentuais dos tipos de MPs encontrados 37
Figura 13 - PCA das variáveis obtidas e dos pontos de coleta 39
Figura 14 - Gráfico RMSD versus o tempo de simulação 41
Figura 15 - Valores de IPE para os sistemas AH-PE (a), AH-PP (b), AH-PS (c) e de IPE total (d) 42
Figura 16 - Número de H-bonds (AH-H_2O) 45
Figura 17 - Mapas IGM a) AH-PE, b) AH-PP e c) AH-PS 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pontos, localização ecoordenadasgeográficasdospontosdecoletado sedimento..... 23
Tabela 2 - Pontos de coleta e massa do sedimento seco em gramas 24
Tabela 3 - Número de moléculas e íons emcada sistema da DM realizada 31
Tabela 4 - Pontos, local de coleta, teores de matéria orgânica, carbono orgânico
ácido húmico, areia, cascalho e lama dos sedimento..... 37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DM	Dinâmica Molecular
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
AH	Ácido Húmico
MPs	Microplásticos
PCA	Análise de Componentes Principais

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	11
2	**REFERENCIAL TEÓRICO**	13
2.1	**Plásticos**	13
2.2	**Sedimentos estuarinos**	16
2.3	**Dinâmica molecular**	19
3	**OBJETIVOS**	20
3.1	**Objetivo geral**	20
3.2	**Objetivos específicos**	20
4	**METODOLOGIA**	21
4.1	**Área de estudo**	21
4.2	**Pontos de coleta**	22
4.3	**Procedimento de coleta da amostra**	23
4.4	**Análises experimentais**	24
4.4.1	***Análise de MPs***	24
4.4.2	***Análise de granulometria do sedimento***	26
4.4.3	***Análise de carbono orgânico total (COT)***	27
4.4.4	***Análise de Ácido húmico (AH)***	28
4.4.5	***Análise de Componentes Principais (PCA)***	31
5.	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	34
5.1	**Análise qualitativa, quantitativa e caracterização química dos MPs**.....	34
5.2	**Análise granulométrica, teores de CO, MO e AH**	37
5.3	**Análise de Componentes Principais (PCA)**	39
5.4	**Simulação de Dinâmica Molecular**	41
6.	**CONCLUSÃO**	49
	REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A poluição por plásticos é uma problemática global que afeta os mais diversos ambientes aquáticos e terrestres do mundo todo. Quando partículas plásticas são apresentadas emtorno de 1 µm a 5 mm, são classificadas como microplásticos (MPs) (ALLEN *et al*., 2019; TACHARODI *et al*., 2024). Os MPs podem ser resultantes de processos de degradação de plásticos maiores, devido às interpéries do meio ambiente, ou produzidos intencionalmente nesse tamanho, quando são utilizados em produtos específicos (THOMPSON et al., 2024). A produção mundial de plástico segue aumentando, consequentemente, a presença dessas partículas continua a crescer.

Os MPs são poluentes altamente persistentes, com potenciais tóxicos, bioacumulativos e alta capacidade de dispersão em longas distâncias. Diante dessa problemática, tornaram-se alvo de diversas pesquisas ambientais (MONTAGNER *et al*., 2021; TACHARODI *et al*., 2024; THOMPSON *et al*., 2024), sendo detectados em diferentes matrizes ambientais, como sedimentos, água e até organismos vivos (BHUYAN et al., 2022; ZHENG *et al*., 2019; LI *et al*., 2021).

Em ambientes aquáticos, estão associados a diversos efeitos negativos sobre organismos vivos. Peixes e outros organismos aquáticos tornaram-se suscetíveis ao consumo dessas partículas, provocando impactos, como falsa sensação de saciedade, sufocamento, até desregulação endrócrina (CHEN *et al*., 2025; LI *et al*., 2021; ZHANG *et al*., 2022). Dessa forma, a presença de MPs está cada mais associada a impactos negativos a saúde de diversos organismos vivos, levando a uma preocupação a nível global.

Em relação aos sedimentos, destaca-se a capacidade de deposição e retenção de MPs nesse ambientes (ZHENG *et al*., 2019). Esse fato se torna bastante evidente em ambientes estuarinos, caracterizados por um perfil sedimentar complexo, favorecendo interações com MPs. Um dos componentes que podem auxiliar diretamente nesse processo é o ácido húmico (AH), importante componente da fração orgânica de sedimentos. O AH possui uma estrutura com sítios disponíveis para interação com diferentes contaminantes, incluindo os MPs (CHEN *et al*., 2023; MADEIRA *et al*., 2025). Essa interação é altamente relevante, pois estuários são conhecidos por serem ricos em matéria orgânica natural, consequentemente, apresentam uma composição rica em AH (WAELES et al., 2013) e suscetíveis à contaminação por MPs (CARRASCO *et al*., 2025; PENG *et al*., 2017). Dessa forma, tornando o estudo dessa interação essencial.

Embora abordagens computacionais tenham sido abordadas em estudos envolvendo

MPs (DA SILVA et al., 2025; MADEIRA et al., 2025; MONTEIRO; BEZERRA; MACHADO, 2024), sua utilização para investigar a interação entre AH e MPs permanece pouco explorada. A compreensão da interação AH e MPs é extremamente importante para auxiliar na formulação de estratégias para diminuição do impacto plástico.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Plásticos

Os plásticos são polímeros sintéticos que são utilizados em diversos setores, como alimentação, saúde, comunicação, indústria automobilística, entre outros (PLASTICS EUROPE, 2023). No entanto, o descarte inadequado, bem como a baixa biodegradabilidade, resultam em impactos significativos, como prejuízos econômicos, estéticos e à saúde de diversos seres vivos (QIN *et al*., 2021; MONTAGNER *et al*., 2021). Dessa forma, a poluição plástica tornou-se alvo de pesquisas e ações constantes em âmbito mundial.

Diante dessa problemática, ações globais têm sido promovidas, com destaque para os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU). Por exemplo, O ODS 12 (consumo e produção responsáveis) incentiva práticas como redução, reciclagem e reutilização de resíduos plásticos, visando mitigar a geração de lixo. O ODS 14 (Vida na Água) busca a conservação dos oceanos e mares, enquanto o ODS 15 (Vida Terrestre) busca proteger, restaurar e promover o uso sustentável de ecossistemas terrestres (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2025). Apesar das crescentes iniciativas globais para mitigar seus impactos, incluindo os ODS, a produção plástica continua crescendo anualmente, alcançando cerca de 413 milhões de toneladas de plástico no ano de 2023 (PLASTICS EUROPE, 2023).

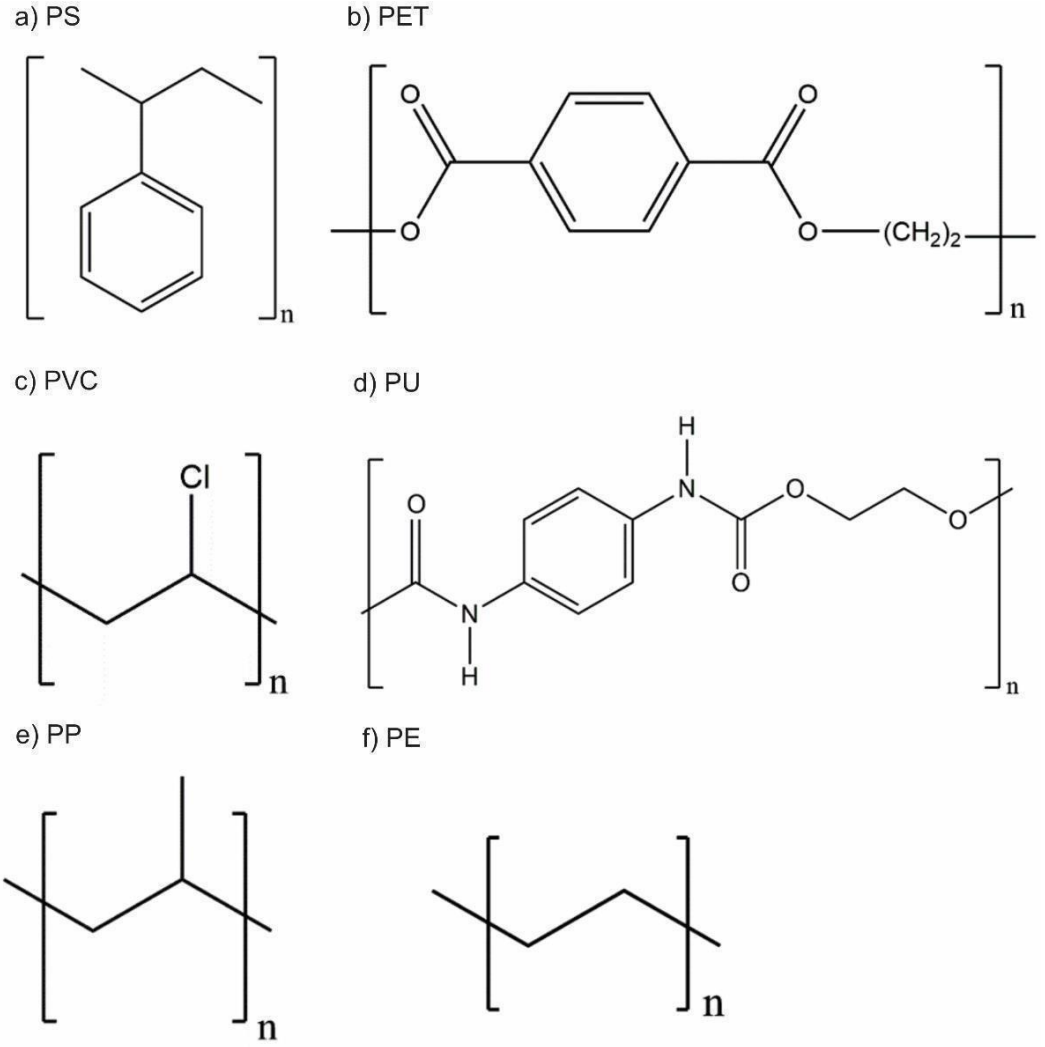
Os MPs são partículas plásticas amplamente distribuídas no meio ambiente, sendo considerados contaminantes onipresentes. Já foram encontrados desde as profundezas dos oceanos até montanhas mais altas e remotas, evidenciando uma contaminação em escala mundial (ALLEN *et al*., 2019; CHIBA *et al*., 2018).

Os MPs podem ser classificados em primários e secundários. Os MPs primários são produzidos propositalmente na faixa de tamanho de 1 μm a 5 mm, podendo ser encontrados em produtos de higiene pessoal, como sabonetes e cremes dentais que contenham partículas esfoliantes. Já os MPs secundários, resultam-se da degradação de plásticos maiores que foram expostos ao intemperismo ambiental (MONTAGNER *et al*., 2021; OLIVATTO *et al*., 2019; THOMPSON *et al*., 2024).

Além disso, os MPs podem ser classificados quanto à morfologia, apresentando diferentes cores e formas, como grânulos, fibras, fragmentos e filmes (TIRKEY e UPADHYAY, 2021; ZHANG *et al*., 2019). Essa análise morfológica pode ser realizada por meio de microscópio óptico. Além disso, pode ser feita a caracterização química, através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (YANG *et al*., 2021), podendo ser

classificados em diferentes tipos, incluindo Polietileno (PE), Poliestireno (PS), Cloreto de Polivinila (PVC), Politereftalato de Etileno (PET), Polipropileno (PP), Poliuretano (PU) (MONTAGNER *et al*., 2021; PADERVAND *et al*., 2020; YANG et al., 2021).

Figura 1: Estruturas moleculares dos polímeros plásticos a) PS, b) PET, c) PVC, d) PU, e) PP, f) PE.



Fonte: autor

Os MPs têm despertado bastante atenção devido algumas características, como elevada persistência, toxicidade, capacidade de bioacumulação e potencial dispersão para regiões distantes de sua origem. Essa mobilidade favorece sua ampla presença em diferentes matrizes ambientais, como oceanos, rios e sedimentos (LI *et al*., 2021; PENG *et al*., 2017; SUARIA *et al*., 2020). Devido ao seu tamanho reduzido, os MPs podem ser inalados, ingeridos ou absorvidos pela pele (CHEN; CHEN; LIAO, 2025). Por apresentarem resistência ao processo de metabolização, tendem a se acumular em diferentes organismos e serem transferidos ao longo da cadeia alimentar, resultando no processo de biomagnificação (TIRKEY e UPADHYAY, 2021). Portanto, representam uma ameaça à segurança alimentar e ao equilíbrio dos mais variados ecossistemas.

Os MPs, quando encontrados nos corpos de animais e humanos, estão associados aos mais diversos danos. Em aves, podem provocar sufocamento, falsa sensação de saciedade e desregulação endócrina (CARRASCO *et al*., 2025; SENES et al., 2023). Em organismos aquáticos, como os peixes, observa-se impactos como neurotoxicidade, retardo no crescimento e anormalidades comportamentais (BHUYAN, 2022). Em humanos, resultados provenientes de estudos in vitro e em animais indicam associação com o aumento do estresse oxidativo, citotoxicidade, genotoxicidade e processos inflamatórios crônicos (PRATA *et al*., 2020; MOTTOLA *et al*., 2025). Assim, esses efeitos sugerem efeitos negativos diversas funções vitais, podendo levar a disfunções endócrinas, respiratórias, gastrointestinais, hepáticas e reprodutivas.

Além disso, contaminantes ambientais tendem a interagir com MPs, potencializando os riscos ambientais e os impactos a saúde (BAKIR; ROWLAND; THOMPSON, 2014). Essas interações tendem a ocorrer, devido `a sua hidrofobicidade e grande área superficial, atuando como vetor de contaminantes. Estudos indicam que os MPs interagem com Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), diclorodifeniltricloroetano (DDT), Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs), além de metais pesados e fármacos, como antibióticos e antidepressivos (KHALID et al., 2021; RODRIGUES et al., 2019; ZHUANG e WANG, 2023).

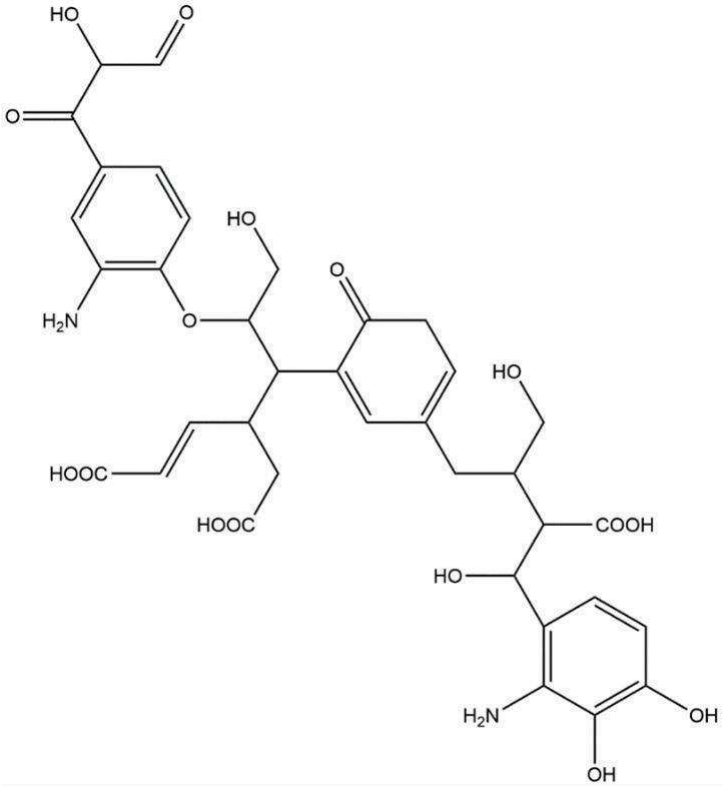
2.2 Sedimentos estuarinos

A composição sedimentar dos estuários é constituída por componentes inorgânicos, como areia, silte, argila, além de componentes orgânicos, como ácido húmico, ácido fúlvico, humina, entre outros (CAVALCANTE, 2020). A composição sedimentar é afetada por diversos fatores, como temperatura, vegetação, interferência antrópica, entre outros (OWENS, 2020; KRETZ et al., 2021).

Esse tipo de sedimento desempenha um papel importante no processo de deposição de MPs, já que interagem com a matéria orgânica natural presente, afetando seu transporte, distribuição e destino (HARRIS, 2020; VERMEIREN et al., 2023). Essa interação é particularmente relevante em ambientes estuarinos, áreas conhecidas pela constante deposição de MPs. Além disso, são áreas com importante papel ecológico, funcionando como berçários para inúmeras espécies de fauna e flora, como peixes, aves e crustáceos, devido à alta disponibilidade de água, alimentos e matéria orgânica. Assim, esses ambientes se tornam altamente vulneráveis à acumulação de MPs (MALLI et al., 2022; SUNIL et al., 2024).

Destaca-se, entre as características da composição sedimentar dos estuários, a presença de sedimentos finos, altos níveis de matéria orgânica e a consequente capacidade de atuar como geossorvente de metais pesados, compostos orgânicos hidrofóbicos e microplásticos (COSTA et al., 2021; VERMEIREN et al., 2023; WEBER JR; HUANG; LEBOEUF, 1999; ZHANG et al., 2014). Um dos principais componentes envolvido nesse processo são as substâncias húmicas, em especial, o AH que é caracterizado pela sua estrutura contendo anéis aromáticos e grupos funcionais, como carboxila, hidroxila e amina (SEIN; VARNUM; JANSEN, 1999).

Figura 2: Estrutura molecular do ácido húmico



Fonte: Adaptado de SEIN; VARNUM; JANSEN, 1999

O AH, devido à sua estrutura com diversos grupos funcionais, desempenha um papel significativo no destino, na biodisponibilidade e na mobilidade de contaminantes ambientais, como poluentes orgânicos e MPs (CHIANESE *et al.,* 2020; WU *et al*., 2021), influenciando diretamente seu comportamento no meio ambiente.

Devido a essa característica o AH pode competir com diferentes espécies no ambiente, por exemplo, quando um MP do tipo polietileno foi colocado em contato com o fipronil, um inseticida, observou-se a interação do tipo CH-pi. Porém, na presença de AH, constatou-se uma redução dessa interação PE-fipronil, devido à forte afinidade observada entre AH e MP, dificultando a participação do fipronil na interação (MADEIRA *et al*., 2025).

De modo similar, foi avaliado, por meio de simulações computacionais um sistema contendo AH, íons cálcio (Ca^{+2}) e MPs. Observou-se que o grupo carboxila presente no AH favorece a formação de um complexo com Ca^{+2}. No entanto, na presença de MPs, essa coordenação é enfraquecida, favorecendo a interação do AH com o MP (CHEN *et al*., 2023). Portanto, os sítios de ligação disponíveis no AH podem contribuir na distribuição e na disponibilidade de contaminantes. Dessa forma, essa interação AH-MP se mostra extremamente relevante e necessita de maior investigação, haja vista que seu mecanismo de interação não é totalmente compreendido. A interação AH-MP depende de vários fatores, incluindo o tipo de polímero estudado (CHEN *et al*., 2023; ZHANG *et al*., 2023).

Resultados experimentais sugerem que o AH interage com o PS, por meio de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações pi-pi (ZHANG *et al*., 2023). Já na presença de PVC, as interações ocorrem predominantemente através de interações eletrostáticas, ligação de halogênio e ligação de hidrogênio (CHEN *et al*., 2023). Dessa forma, torna-se extremamente necessário consolidar o estudo dessas interações, considerando a frequente ocorrência de MPs em sedimentos estuarinos e a constante presença de AH nesses sedimentos, com destaque especial para áreas de manguezais situadas nos estuários, regiões com marcante presença de AH (MALLI *et al*., 2022).

A compreensão dos mecanismos que auxiliam na estabilização da associação entre AH e MPs é essencial para compreender os fatores que influenciam no processo deposicional, promovendo a persistência de diferentes tipos de MPs em ambientes estuarinos. Dessa forma, esse conhecimento pode contribuir para a formulação de estratégias voltadas à redução dos impactos ambientais em regiões ecologicamente importantes.

Uma das abordagens que auxiliam na investigação das interações envolvendo MPs são as técnicas computacionais, como a Dinâmica Molecular (DM) (da Silva *et al*., 2025; MONTEIRO; BEZERRA; MACHADO, 2024). Essas técnicas são extremamente válidas para compreender as interações em nível atômico.

2.3 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular (DM) é uma técnica computacional fundamentada na mecânica clássica que fornece informações detalhadas sobre o comportamenteo dinâmico microscópico. Essa técnica permite observar a trajetória das moléculas ao longo do tempo, permitindo visualizar suas conformações e interações ao longo do tempo (VERLI, 2014).

Na DM, após a construção das moléculas necessárias para o estudo, é necessário realizar etapas iniciais para preparar o sistema. Primeiramente, realiza-se a etapa de minimização de energia, visando reduzir a energia potencial das moléculas envolvidas na simulação, buscando alcançar conformações mais estáveis. Para realizar esse procedimento, podem ser utilizados métodos, como Steepest Descent (ARFKEN *et al*., 2011) e o Conjugate Gradient (HESTENES *et al*., 1952) . Além disso, realiza-se as etapa de equilibração com o uso de termostatos, como V-rescale (BUSSI; DONADIO; PARRINELLO, 2007) e barostatos, como Parrinello-Rahaman (NAMBA; DASILVA; DASILVA, 2008; PARRINELLO e RAHMAN, 1981), para estabilizar temperatura e pressão do sistema antes da simulação de DM. Por fim, a etapa de produção da dinâmica molecular pode ser realizada utilizando o algoritmo *leapfrog* (BERENDSEN *et al*., 1984).

As interações podem ser analisadas de diferentes maneiras, podendo destacar o uso do software Visual Molecular Dynamics (VMD) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996), permitindo visualizar as mudanças conformacionais obtidas durante a simulação. Além disso, o uso de softwares, como o Multiwfn (LU; CHEN, 2012) fornece informações importantes sobre interações não covalentes, juntamente auxiliam na visualização e classificação dessas interações, possibilitando fazer uma análise mais detalhada dos diferentes tipos de interação .

As simulações DM têm se mostrado eficazes para avaliar interações envolvendo o AH (CHEN *et al*., 2023; AI *et al*., 2020). Além disso, a existência de estruturas química conhecidas tanto para os mais variados MPs quanto para o AH justifica a utilização apropriada dessa técnica. Dessa forma, essa abordagem apresenta grande potencial para auxiliar no aprofundamento do estudos das interações entre MPs e AH. Além disso, cabe destacar que a modelagem computacional é uma abordagem moderna que desempenha papel importante para atender demandas globais, já que reduz a necessidade de solventes nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, estando diretamente alinhados com os princípios fundamentais da química verde (SHELDON, BODE; AKAKIOS, 2022).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Investigar o processo deposicional e dinâmica molecular (DM) de microplásticos (MPs) na presença de ácido húmico (AH) em sedimentos estuarinos através de metodos experimentais e computacionais

3.2 Objetivos Específicos

- Identificar e caracterizar os microplasticos (MPs) presentes nos sedimentos da Área de Proteção Ambiental (APA) do Rio Pacoti do Ceará;
- Caracterizar os sedimentos da APA do Rio Pacoti, quanto à granulometria, % CO. %MO e %HA;
- Avaliar a correlação entre Ácido Húmico (HA) e microplásticos (MPs) no ambiente estuarino;
- Investigar as interações entre os microplásticos (MPs) e o Ácido Húmico (AH).

4 METODOLOGIA

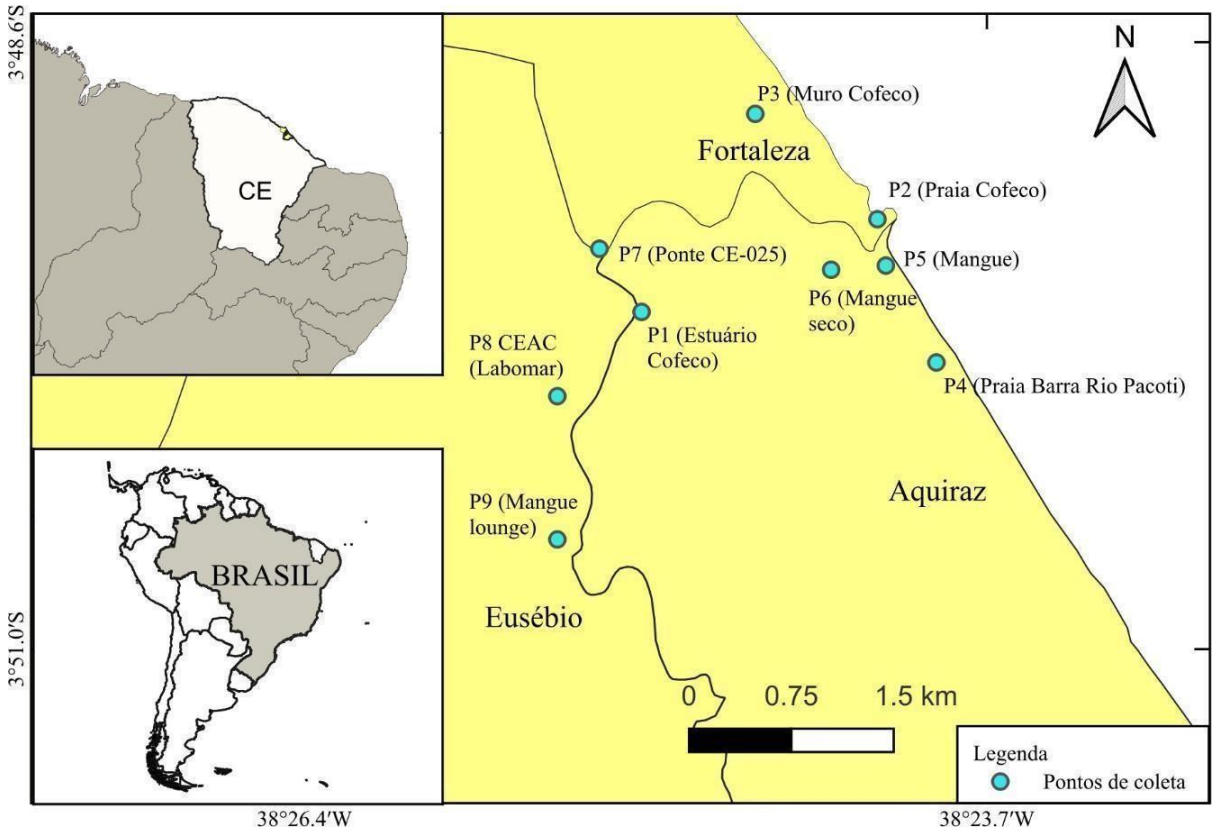
4.1 Área de estudo

O estudo foi desenvolvido na Área de Proteção ambiental (APA) do Rio Pacoti, situada no estuário do Rio Pacoti, abrangendo os municípios de Fortaleza, Eusébio e Aquiraz, no estado do Ceará, Brasil (CEARÁ,2000). A unidade de conservação foi criada com a finalidade de proteção dos ecossistemas locais, visto que a região apresenta um equilíbrio ecológico frágil, sendo vulnerável à contaminação, o que justifica a proteção integral (SEMACE,2023).

A APA do Rio Pacoti é uma região caracterizada pela presença de mangues, dunas e mata de tabuleiro e ciliar. Os manguezais, em particular, destacam-se pela presença de matéria orgânica, com destaque para o AH, tornando a região suscetível à retenção e ao acúmulo de MPs nos sedimentos (MATHEW; GOPINATH; VAREED, 2021; YU et al., 2023).

Apesar da importância ecológica, a região enfrenta diversos problemas decorrentes de ações antrópicas, como a construção de condomínios, descarte inadequado de resíduos e o tráfego de veículos sobre as dunas, comprometendo a integridade dos ecossistemas locais (SEMACE, 2023). Assim, devido à presença constante de AH em regiões estuarinas, bem como ao aumento de atividades humanas e à consequente presença de MPs, a APA do Rio Pacoti constitui uma área importante para o estudo da interação MP e AH, fornecendo informações relevantes para subsidiar estratégias de mitigação dos impactos ambientais significativos. A localização da área estudada é apresentada na Figura 3.

Figura 3: Mapa do local de coleta dos sedimentos na APA do Rio Pacoti



Fonte: Autor

4.2 Pontos de coleta

Os pontos de coleta da APA do Rio Pacoti (P1até P9), Figura 3, representam uma diversidade de características ambientais encontradas nessa região, sendo selecionadas de modo a abranger essa diversidade. As amostras foram coletadas em áreas mais próximas às praias, com maior presença humana, até regiões de manguezal, que geralmente possuem menor presença humana.

Esse pontos incluem áreas próximas à foz do estuário, como a Praia Cofeco (P2), Muro Cofeco (P3), Praia Barra Rio Pacoti (P4), Mangue (P5) e Mangue Seco (P6), bem como regiões próximas, como Estuário Cofeco (P1), Ponte CE-025 (P7), Centro de Estudos Ambientais Costeiros do Labomar (CEAC) (P8) e Mangue lounge (P9). Os pontos coletados e suas coordendadas geográficas podem ser observadas na Quadro 1.

Quadro 1: Pontos, localização e coordenadas geográficas dos pontos de coleta do sedimento

Pontos de coleta	Localização	Coordenadas geográficas
P1	Estuário Cofeco	3º49’40’’S 38 º25’04’’W
P2	Praia Cofeco	3º49’18’’S 38 º24´08’’W
P3	Muro Cofeco	3º48’53’’S 38º24’37’’W
P4	Praia Barra Rio Pacoti	3º49’52’’S 38º23’54’’W
P5	Mangue	3º49’29’’S 38º24’06’’W
P6	Mangue Seco	3º49’30’’S 38º24’19’’W
P7	Ponte CE-025	3º49’25’’S 38º25’14’’W
P8	Centro de Estudos Ambientais Costeiros (CEAC-Labomar)	3º50’00’’S 38º25’24’’W
P9	Mangue Lounge	3º50’34’’S 38º25’24’’W

Fonte: autor

4.3 Procedimento de coleta das amostras

O procedimento de coleta das amostras foi realizado em março de 2023, abrangendo a parte superficial do sedimento, cerca de 5 cm de profundidade. A área de amostragem foi delimitada cerca de 50 x 50 cm^2, sendo o sedimento coletado com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável (AKKAJIT *et al*., 2021). Empregou-se a técnica de quarteamento, a fim de garantir a representatividade da amostra. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em recipientes de vidro, evitando qualquer tipo de contaminação plástica. Por fim, as amostras foram transportadas ao laboratório e armazenadas sob refrigeração a – 2 ºC para análise posteriores.

4.4 Análises experimentais

4.4.1 Análise de MPs

No laboratório, as amostras coletadas foram inicialmente submetidas à evaporação em estufa a 100 ºC até atingirem o peso constante. Em seguida, foram peneiradas utilizando uma peneira com abertura de 4,75 mm. Os respectivos pesos secos estão mostrados no Quadro 2.

Quadro 2: Pontos de coleta e massa do sedimento seco em gramas

Pontos de coleta	Massa do sedimento seco (g)
Estuário Cofeco	420
Praia Cofeco	397
Muro Cofeco	524
Praia Barra Rio Pacoti	341
Mangue	516
Mangue Seco	576
Ponte CE-025	518
CEAC-Labomar	581
Mangue Lounge	583

Centro de Estudos Ambientais Costeiros(CEAC)

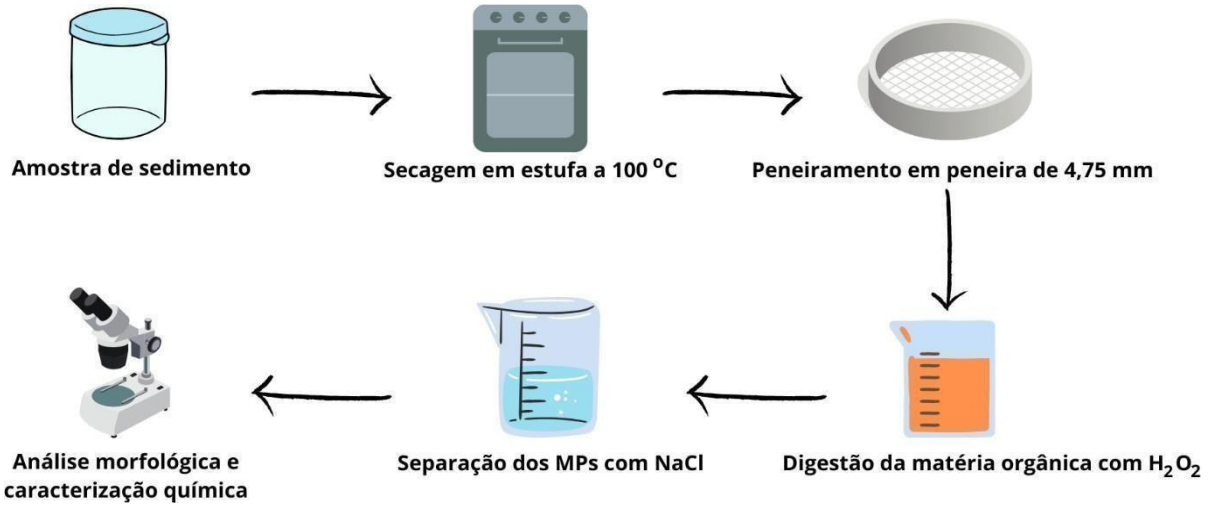
Fonte: Autor

Em seguida, cada amostra, pesando aproximadamente de 400 a 600 g de sedimento foi submetida ao procedimento de digestão da matéria orgânica, utilizando 20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, sob aquecimento a 75 ºC por 30 minutos, com o auxílio de uma chapa de aquecimento (MASURA *et al*., 2015). A adição de H_2O_2 foi repetida diversas vezes até que não se detectasse visualmente mais a presença de matéria orgânica. Posteriormente, as amostras foram transferidas para um béquer e submetidas a uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com densidade de 1,202 g cm^{-3} durante 48 h, para separar e obter dos MPs pelo método de densidade (MASURA *et al*., 2015). Os MPs foram coletados em placas de petri e analisados através de microscopia óptica.

Após a realização desses procedimentos, realizou-se a análise quantitativa e qualitativa dos MPs encontrados, utilizando um microscópio óptico da marca Physis, com aumento de 40x,

acoplado a uma câmera digital. Dessa forma, permite quantificar e classificar as partículas encontradas quanto às suas cores e formas. Já em relação a caracterização química dos MPs, foi conduzida pela técnica de FTIR, utilizando um espectrômetro IRTracer-100 da marca Shimadzu na região de 4000 a 400 cm^{-1}. As medições realizadas foram feitas em pastilhas de KBr, sendo que amostra submetida a 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1}. A metodologia descrita está representada no fluxograma da Figura 4 .

Figura 4: Metodologia utilizada no procedimento de extração dos MPs emsedimentos



Fonte: Autor

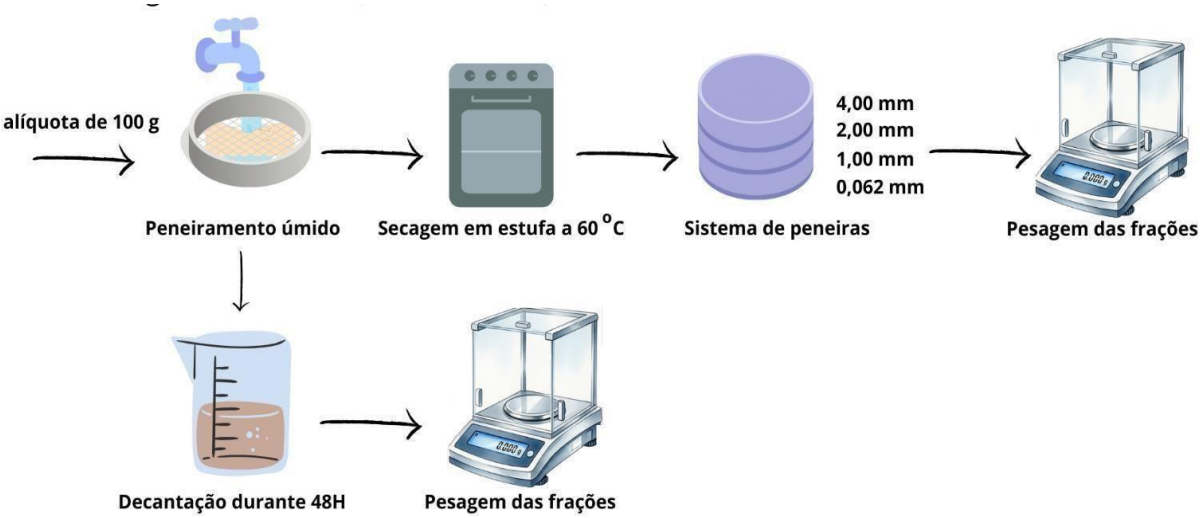
Cabe destacar que, durante os procedimentos conduzidos envolvendo os MPs, foram realizadas medidas rigorosas para evitar qualquer tipo de contaminação por plástico. As bancadas e vidrarias foram frequentemente limpas. Além disso o laboratório teve acesso restrito e as janelas foram mantidas fechadas durante os procedimentos, dessa maneira tentando minimizar contaminações externas. Além disso, as amostras foram cobertas com papel alumínio sempre quando não estavam em uso. Essas medidas são bastante importantes em estudos de MPs, a fim de garantir uma maior confiabilidade e reprodutividade dos resultados obtidos.

4.4.2 Análise de granulometria dos sedimentos

As análises granulométricas dos sedimentos foram realizadas seguindo os procedimentos clássicos utilizados em análises sedimentares (HARRIS,2020). Nesse procedimento, foram retiradas aliquotas de 100 g e submetidas ao procedimento de peneiramento úmido com o auxílio de uma peneira de 0,062 mm. A fração que passou pela peneira, correspondente `a lama (silte + argila) foi submetida a um processo de decantação por cerca de 48 a 120 horas a depender do tipo de sedimento.

Já a fração retida na peneira, foi levada à estufa a 60 ºC durante 72 h. Em seguida, o sedimento seco foi conduzido a uma coluna de peneiras com granulometrias decrescentes entre 4 mm até 0,062 mm e agitou-se durante 10 minutos, permitindo a separação em diferentes frações. Cada fração obtida foi pesada utilizando uma balança analítica e classificada de acordo com sua granulometria. A metodologia descrita está representada na Figura 5.

Figura 5: Metodologia utilizada na análise granulométrica



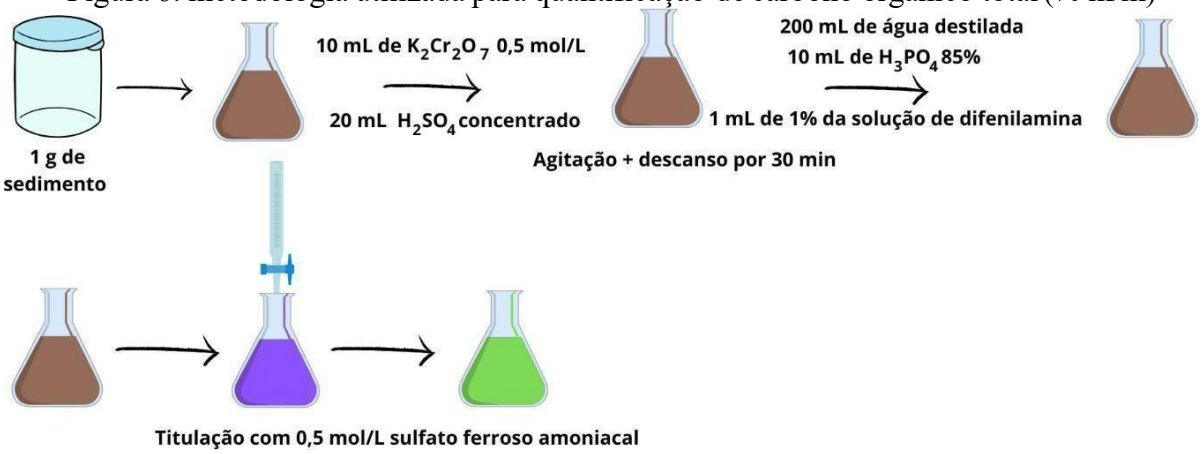
Fonte: Autor

4.4.3 Análise de carbono orgânico total (COT)

A análise de carbono orgânico total foi realizada conforme o método volumétrico modificado de Walkely-Black (CONCEIÇÃO *et al*., 1999), bastante utilizado em amostras ambientais. Esse procedimento foi realizado da seguinte forma: aproximadamente 1g da amostra de sedimento foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL, posteriormente foram adicionados 10 mL de uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,5 mol L^{-1}, seguido de 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A mistura foi agitada para garantir a homogeneização completa e deixada em repouso por 30 minutos.

Posteriormente, foi adicionado 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) e 1 mL de solução de difenilamina 1%, que atua como indicador. Por fim, a mistura foi titulada com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de concentração 0,5 mol/L. A metodologia utilizada está representada na Figura 6.

Figura 6: metodologia utilizada para quantificação de carbono orgânico total (% m/m)



Fonte: Autor

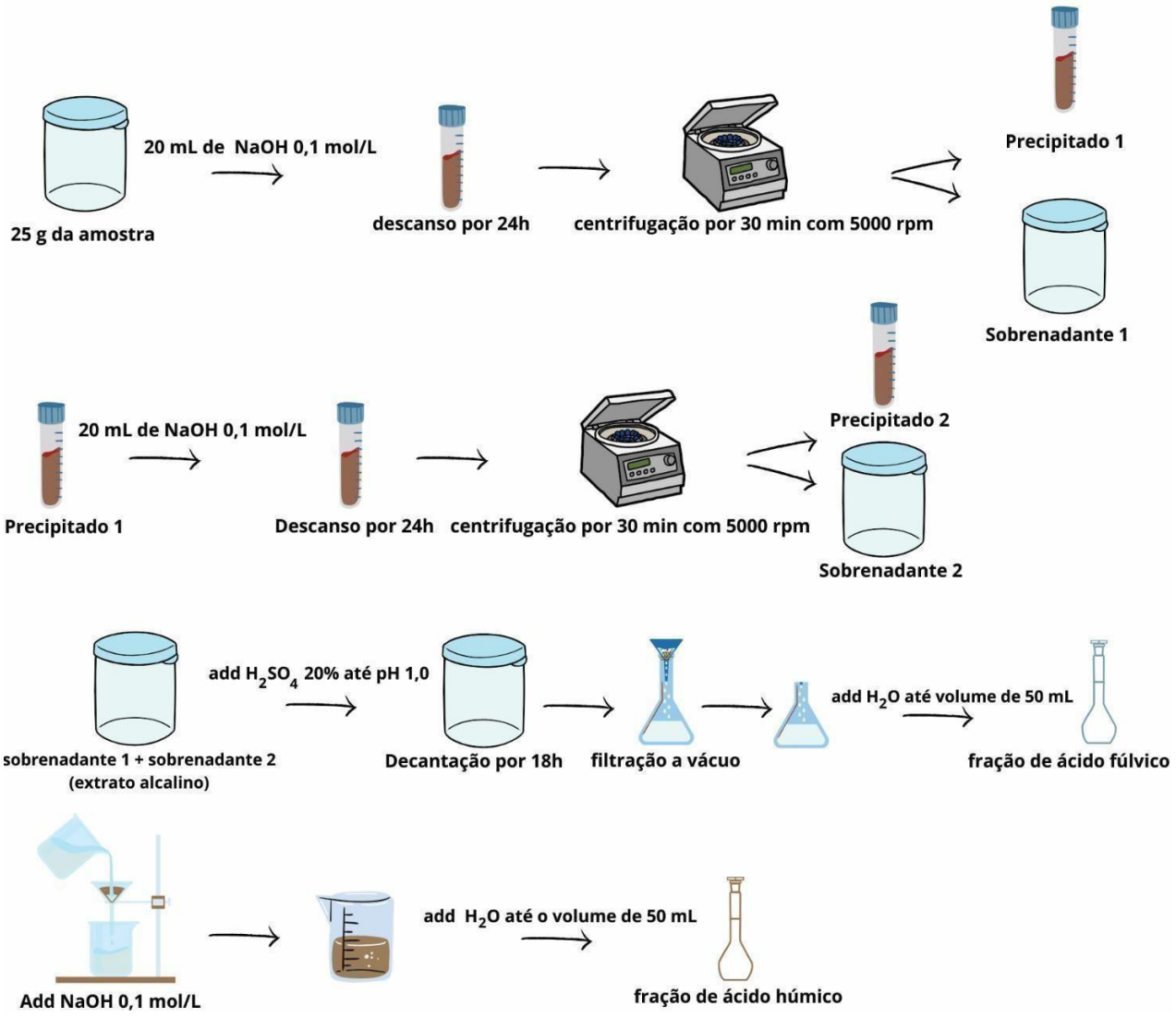
O teor de matéria orgânica (MO) foi determinado a partir do %COT, obtido conforme o procedimento descrito anteriormente. O cálculo foi realizado considerando que %MO = % COT x 1,725, conforme proposto por De Camargo (1986).

4.4.4 Análise de Ácido Húmico (AH)

O procedimento de análise de AH foi realizado conforme o método de Chaitra *et al*. (2018). Inicialmente, 25 g da amostra de sedimento foram transferidas para um tubo de centrífuga de 50 mL, adicionado 20 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1}, agitado manualmente e deixado em repouso por 24 h. Em seguida, realizou-se o procedimento de centrifugação por 30 minutos a 5000 rpm e o sobrenadante obtido foi coletado em um bequer de 50 mL. Posteriormente, foram adicionados mais 20 mL de NaOH 0,1 mol L-1 ao tubo de centrífuga, o precipitado foi ressuspendido, deixado em repouso e centrifugado novamente por 30 minutos a 5000 rpm. Os sobrenadantes obtidos foram combinados, resultando no extrato alcalino de pH 13, medido com o auxílio de uma fita de pH.

Posteriormente, foram adicionadas gotas de H_2SO_4 a 20% até atingir o pH 1. Em seguida, o extrato foi deixado em repouso para decantação por 18h. Após esse período, foi realizada a filtração a vácuo, o filtrado obtido foi ajustado com água destilada até o volume de 50 mL, resultando na fração conhecida como Ácido fúlvico (AF). O precipitado que ficou retido no filtro, correspondente à fração AH, foi lavado com uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} ,em seguida, adicionou-se água destilada até completar o volume de 50 mL. O esquema da metodologia utilizada para obtenção da fração do ácido hímico está apresentada na Figura 7.

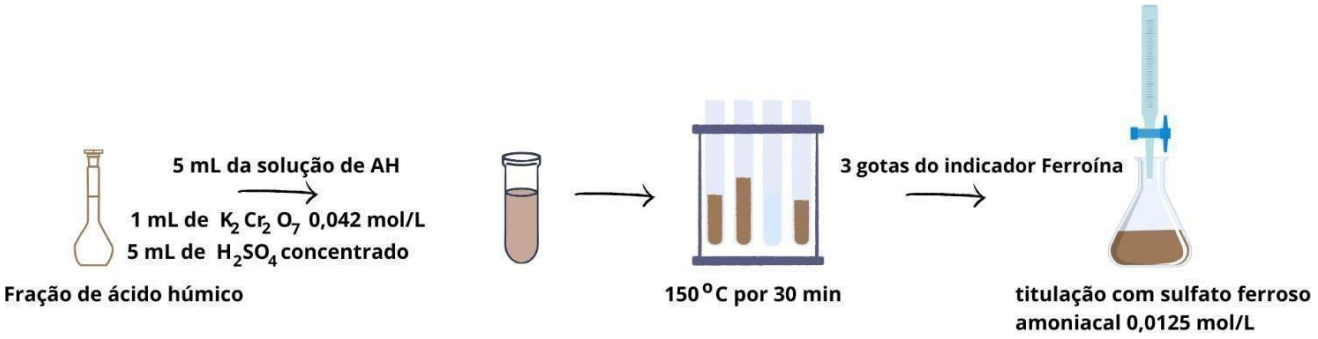
Figura 7: Metodologia utilizada para a extração do AH



Fonte: Autor

Após a obtenção da fração AH, foi realizado o procedimento de quantificação, conforme o procedimento a seguir: retirou-se uma alíquota de 5 mL da solução de AH, adicionaram-se 1 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,042 mol L^{-1} e 5 mL de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, a mistura foi aquecida durante 30 minutos a 150 ºC. Em seguida, todo o conteúdo obtido foi transferido para um erlenmeyer de 125 mL e titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de concentração 0,0125 mol L^{-1}, utilizando o ferroína 0,025 mol L^{-1} como indicador. O esquema do procedimento de quantificação está descrito na Figura 8.

Figura 8: Metodologia utilizada para quantificação do AH nas amostras



Fonte: Autor

4.4.5 Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais é uma ferramenta estatística que busca reduzir a dimensionalidade dos dados coletados, permitindo avaliar diferentes correlações obtidas, através da análise visual bidimensional, que evidencia similaridades e diferenças entre variáveis, incluindo parâmetros ambientais. Essa ferramenta estatística é bastante consolidada e utilizada nos mais variados estudos encontrados (CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015).

Nesse estudo, a PCA foi conduzida utilizando o software Rstudio, utilizando os pacotes FactoMineR e Factoshiny. Em relação aos MPs, foram considerados os diferentes tipos de MPs, como fibras, granulos, fragmentos e filmes e diferentes cores (laranja, verde, rosa, azul, branco, amarelo, transparente, preto). Já em relação aos parâmetros ambientais, foram adicionados os teores de COT, MO, AH e teores granulométricos (lama, areia, cascalho).

4.5 Metodologia computacional

Em relação aos métodos computacionais, a Dinâmica Molecular (DM) foi realizada utilizando o software GROMACS (VAN DER SPOEL et al., 2005) da versão 2023.2, utilizando o campo de força Amber 14SB (WEINER e KOLLMAN, 1981). As topologias foram geradas usando o programa ACPYPE, baseado no Antechamber, e os parâmetros foram atribuídos de acordo com o campo de força utilizado. As cargas atômicas parciais usadas foram determinadas pela opção AM1-BCC. O modelo de água TIP3P foi utilizado como solvente.

Os MPs selecionados foram polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), pois foram detectados em maior quantidade na análise química de FTIR desse estudo. Além disso,

são frequente encontrados em estudos envolvendo ambientes estuarinos (ALVES *et al*., 2025; SANTUCCI *et al*., 2024). Assim, justifica-se a escolha desses MPs para auxiliar na compreensão dos mecanismos envolvendo a interação AH-MP.

Foram construídas três caixas de simulação com dimensões de 10 x 10 x 10 nm^3 para os sistemas AH-PE, AH-PP e AH-PS, assim cada caixa continha um único tipo de polímero. Em cada sistema foram inseridas 10 moléculas de MP, 10 moléculas de AH, aproximamdamente 32000 moléculas de H_2O e 30 íons Na^+. Dessa forma, garantiram-se condições de eletroneutralidade e pH neutro para os sistemas. A Tabela 3 apresenta a quantidade dos componentes inseridos em cada sistema estudado.

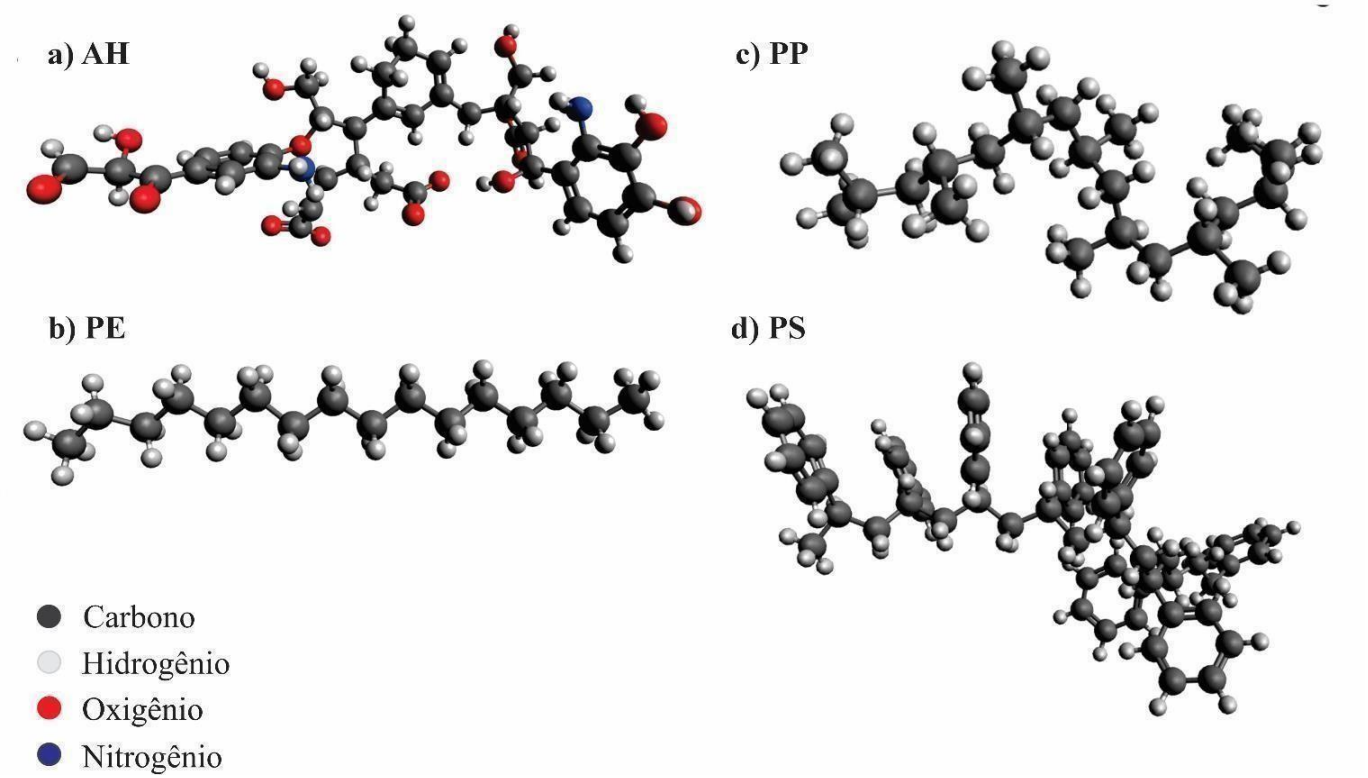
Tabela 3: Número de moléculas e íons em cada sistema da DM realizada

Sistema	AH	MP	H_2O	Na^+
AH-PE	10	10	32267	30
AH-PP	10	10	32214	30
AH-PS	10	10	31976	30

Fonte: Autor

A estrutura do AH utilizada nas simulações foi adaptada do modelo proposto por SEIN, VARNUN e JANSEN (1999) empregado em estudos de DM envolvendo AH (CHEN *et al*., 2023; YAZAYDIN; BOWERS; KIRKPATRICK, 2015). A estrutura do AH inclui três grupos carboxilicos, cinco grupos carbonila, dois grupos fenólicos, quatro grupos álcoois e dois grupos amina. As estruturas dos MPs e AH utilizadas no estudo estão mostradas na Figura 9.

Figura 9: Estruturas otimizadas utilizadas na dinâmica molecular. (a) Ácido Húmico (AH), b) Polietileno (PE), c) Polipropileno (PP) e d) Poliestireno (PS)



Fonte: Autor

As estruturas foram otimizadas utilizando os métodos Steepest Descent (ARFKEN; WEBER; HARRIS, 2011) e o Conjugate Gradient (HESTENES; STIEFEL, 1952), para garantir o estabilização das moléculas antes da realização das simulações. Em seguida, foram realizadas as etapas de equilibração no ensemble NVT, com o uso do termostato V-rescale (BUSSI et al., 2007) a 300 K, e no ensemble NPT, utilizando o barostato Parrinello-Rahman (PARRINELLO; RAHMAN, 1981) a 1,0 bar. As etapas NVT e NPT foram realizadas durante 200 ns. Por fim, a etapa de produção foi conduzida utilizando o algoritmo *leapfrog* (BERENDSEN et al., 1984) durante 200 ns.

Após as simulações, foi possível obter os gráficos de desvio quadrático médio (RMSD) e de energia potencial de interação (IPE). Além disso, foi feita análise pelo Modelo de Gradiente Independente (IGM) utilizando o software Multwfn 3.8 (LU; CHEN, 2012), para visualização das moléculas e das interações geradas, utilizou-se o programa Visual Molecular Dynamics (VMD) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996).

O IGM baseia-se nas equações 1 e 2 que permitem obter a função (δg) = $g^{IGM}(r)$ - g(r) (DA SILVA et al., 2025; LU,2025)

$$g(r) = |\sum_i \Delta\rho^{livre}(r)| \quad (1)$$

$$g^{IGM}(r) = \sum_i |\Delta\rho^{livre}(r)| \quad (2)$$

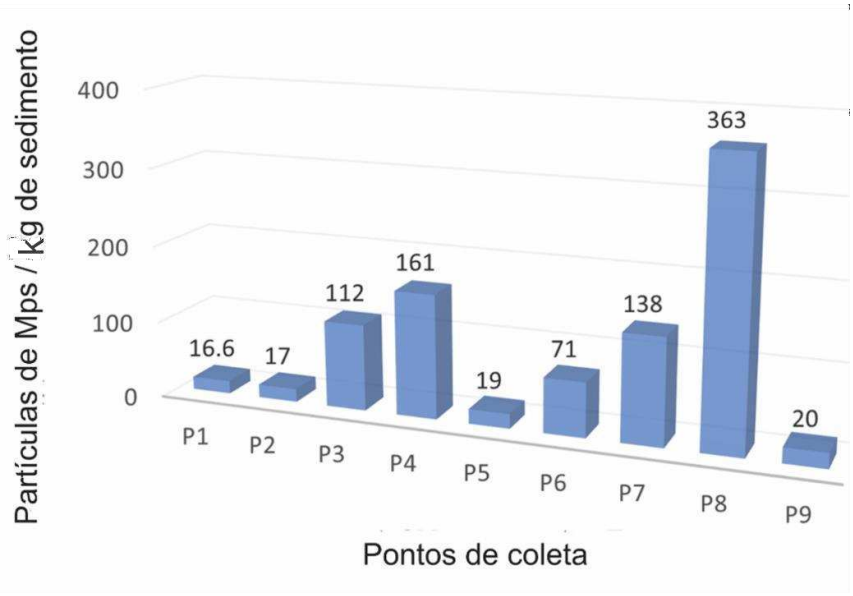
A função δg é obtida baseada no gradiente de densidade eletrônica, sendo i o índice relacionado aos átomos isolados. De modo similar ao método de Interações Não-Covalentes (NCI), o mapa de IGM também utiliza o sinal $\lambda_2\rho(r)$ como forma de distinguir a natureza das interações observadas. Quando $\lambda_2\rho(r) < 0$ indica interações fortes, representadas em azul, como ligações de hidrogênio. Quando $\lambda_2\rho(r) \approx 0$, representa interações do tipo van der Waals, indicadas em verde. Já quando $\lambda_2\rho(r) > 0$ indica interações repulsivas, representadas em vermelho, como impedimento estérico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análisequalitativa, quantitativa e caracterização química dos MPs encontrados

Os resultados quantitativos evidenciaram um total de 490 partículas de MPs, variando suas características morfológicas, em relação aos seus tipos e cores, confome observado pela análise visual por microscópio óptico. A distribuição dos MPs nos pontos de coleta está apresentada na Figura 10

Figura 10: Número de partículas de MPs por kg de sedimento seco



Fonte: Autor

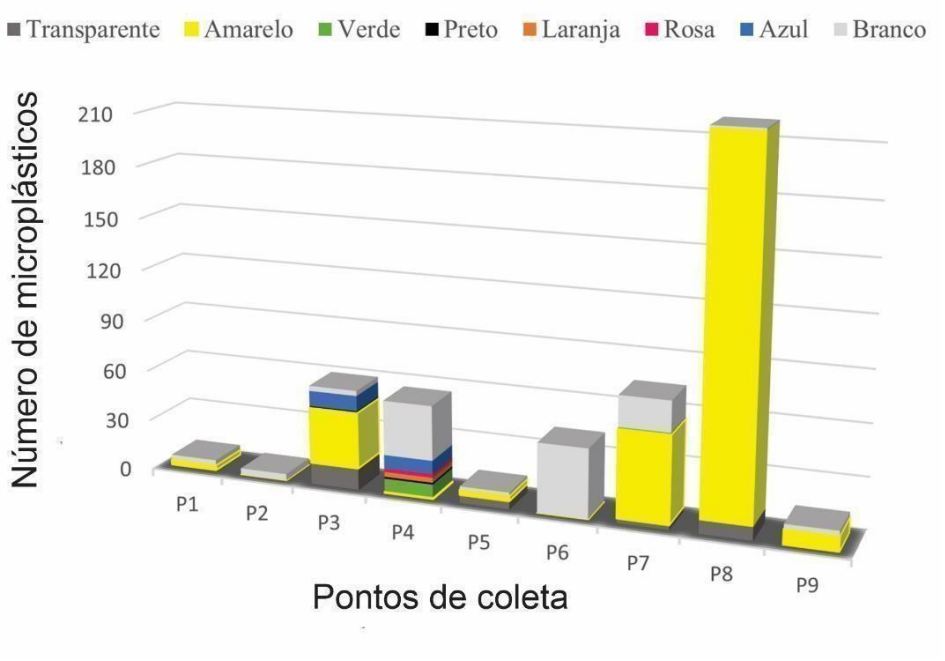
A quantidade MPs variou de 16,6 a 363 partículas por quilograma de sedimento seco. Cabe destacar que os pontos 3 (Muro Cofeco) e 4 (Praia Barra Rio Pacoti) apresentaram quantidades significativas de MPs. Isso se deve a proximidade desses pontos com áreas residenciais e elevada presença turística, o que pode justificar a quantidade de MPs encontrados ,já que é uma região com bastante presença humana. Além disso, pontos mais afastados da área de praia e mais próximas de regiões de rio, também evidenciaram quantidades significativas, como o ponto 7 (Ponte CE-025) e o ponto 8 (CEAC/Labomar). Esses resultados podem ser explicados pela alta capacidade de dispersão dos MPs, uma vez que esses dois pontos são próximos a trilhas e barracas de alimentação. Dessa forma, o lixo gerado nesses locais pode estar sendo transportado, favorecendo a contaminação ambiental.

É importante salientar que os plásticos podem ser transportados facilmente para ambientes diferentes do seu ponto de origem, podendo ser responsável pela poluição plástica

de pontos distantes. Dessa forma, necessita-se um monitoramento contínuo dos MPs, para melhor entendimento das suas fontes e dinâmicas, ainda mais se tratando de uma região ecologicamente importante.

Além disso, realizou-se a análise das cores dos MPs, podendo ser observada na Figura 11.

Figura 11: Número e cores dos microplásticos encontrados nos pontos de coleta

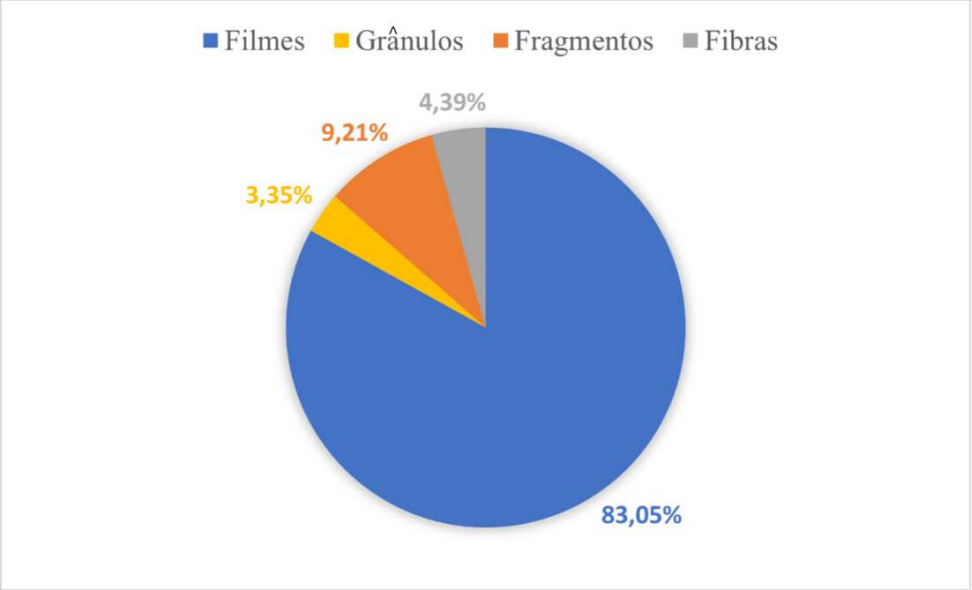


Fonte: Autor

A variedade de cores encontrada nos pontos de coleta incluiu laranja, rosa, preto, amarelo ,verde, transparente, branco e azul. A presença da diversidade de cores está associada a uma variedade de fontes diferentes, como roupas, redes de pesca, embalagens, entre outros (WANG; GE; YU, 2020). Em relação aos resultados, cabe destacar que o ponto 8 (CEAC/Labomar) apresentou uma maior quantidade de microplásticos encontrados, com predominância da cor amarela. A presença de cores amareladas pode indicar longo tempo de exposição a radiação solar, variando a coloração do branco ao amarelo ou âmbar (ZHAO *et al*., 2022). Dessa forma, a presença significativa de MPs amarelados sugere o processo de fotoenvelhecimento .Esse resultado reforça a necessidade de maior investigação para melhor identificação dessas possíveis fontes e rotas de transporte de MPs.

Já emrelação às características morfológicas analisadas, estão apresentadas na figura 12

Figura 12: Percentuais dos tipos de MPs encontrados



Fonte: Autor

Os resultados evidenciaram que os MPs do tipo filmes representam cerca de 83,05% do total de MPs encontrados, seguidos por fragmentos (9,21%), fibras (4,39%) e grânulos (3,35%). Uma característica evidente de MPs do tipo filmes é a facilidade de serem transportados para diferentes ambientes (DONG *et al*, 2021). Os filmes estão associados a diversos produtos finos, como sacolas e embalagens plásticas, bastante presentes no cotidiano das pessoas (TANG *et al*., 2022). Já os fragmentos, são mais conhecidos por serem resultantes de processos degradativos, devido às interpéries ambientais, podendo ter origem de produtos mais rígidos, como garrafas plásticas. As fibras podem ser provenientes de roupas, sendo liberadas desde o processo de lavagem até o uso. Por fim, os grânulos podem estão associados a produtos de higiene pessoal, como sabonetes esfoliantes (MONTAGNER *et al*., 2021).

Em relação à caracterização química dos MPs, os dados obtido pela análise de FTIR evidenciaram a presença predominante de MPs do tipo PE, PP e PS. A presença de PE está associada a sacolas plásticas (TZIOURROU *et al*., 2021), ja PP pode está associado a embalagens de alimentos e garrafas (HOSSAIN *et al*., 2024). Por fim, PS costuma está relacionado a embalagens de alimentos e copos descartáveis (HWANG et al., 2020).

Esses três tipos de MPs são cada vez mais encontrados em estudos realizados em

estuários, como o realizado por ALVES *et al*. (2025) que identificou a presença de MPs do tipo PE, PP e PS no estuário do Rio Cocó, localizado no Ceará. Além disso, evidenciaram a presença de PP no estuário do Rio de la Plata, localizado na Argentina (SANTUCCI *et al*., 2024). Também foram relatados a presença de PE e PP no estuário do Rio Formoso em Pernambuco (LINS-SILVA et al., 2021).

5.2 Análise granulométrica, teores de COT, MO e AH

Os sedimentos estuarinos obtidos foram caracterizados experimentalmente, sendo possível observar suas diferentes distribuições ao longo das diferentes localidades estudadas. A caracterização incluiu parâmetros ambientais que são normalmente avaliados na análise de sedimentos, incluindo granulometria (areia, lama e cascalho), teores de COT, MO e AH. A composição sedimentar do ambiente estuarino é complexa e tende a mudar de acordo com sua localização, sendo afetada por fatores ambientais e pela presença humana. Assim, necessita-se de um maior entendimento, já que esses diferentes parâmetros podem influenciar diretamente na interação AH-MP. Os resultados obtidos da análise estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Pontos, local de coleta e teores de matéria orgânica, carbono orgânico e ácido húmico, areia , cascalho e lama dos sedimentos

Pontos	Localde coleta	%MO	%CO	%AH	%Areia	%Cascalho	%Lama
P1	Estuário Cofeco	13,44	7,79	0,0022	92,36	7,33	0,31
P2	Praia Cofeco	9,13	5,29	0,0045	99,08	0,04	0,88
P3	Muro Cofeco	10,33	5,99	0,0413	88,79	0,05	11,16
P4	Praia Barra Rio Pacoti	11,16	6,47	0,0321	99,53	0,08	0,39
P5	Mangue	9,03	5,23	0,0038	97,96	0,01	2,03
P6	Mangue Seco	10,14	5,88	0,0268	97,30	0,03	2,67
P7	Ponte CE-025	10,62	6,16	0,0091	60,31	0,73	38,96
P8	CEAC (Labomar)	9,72	5,63	0,0084	79,19	0,55	20,26
P9	Mangue Lounge	9,74	5,65	0,0187	74,22	4,16	21,62

Matéria orgânica (MO), Carbono Orgânico(CO) e Ácido Húmico (AH)

Fonte: Autor

Os resultados evidenciaram altos teores de areia, associados à localização próxima de regiões de praia, favorecendo a deposição dessa fração mais grossa. Além disso, observou-se a predominância de lama (silte + argila) em relação ao cascalho em quase todos os pontos, exceto no Estuário Cofeco. A predominância de frações arenosas e lamosas está diretamente relacionada ao perfil sedimentar característico de regiões estuarinas (BLOTT; PYE, 2012).

Em relação aos componentes orgânicos estudados, observou-se uma maior concentração de AH encontrados nos pontos 3 (Muro Cofeco) e 4 (Praia Barra Rio Pacoti).

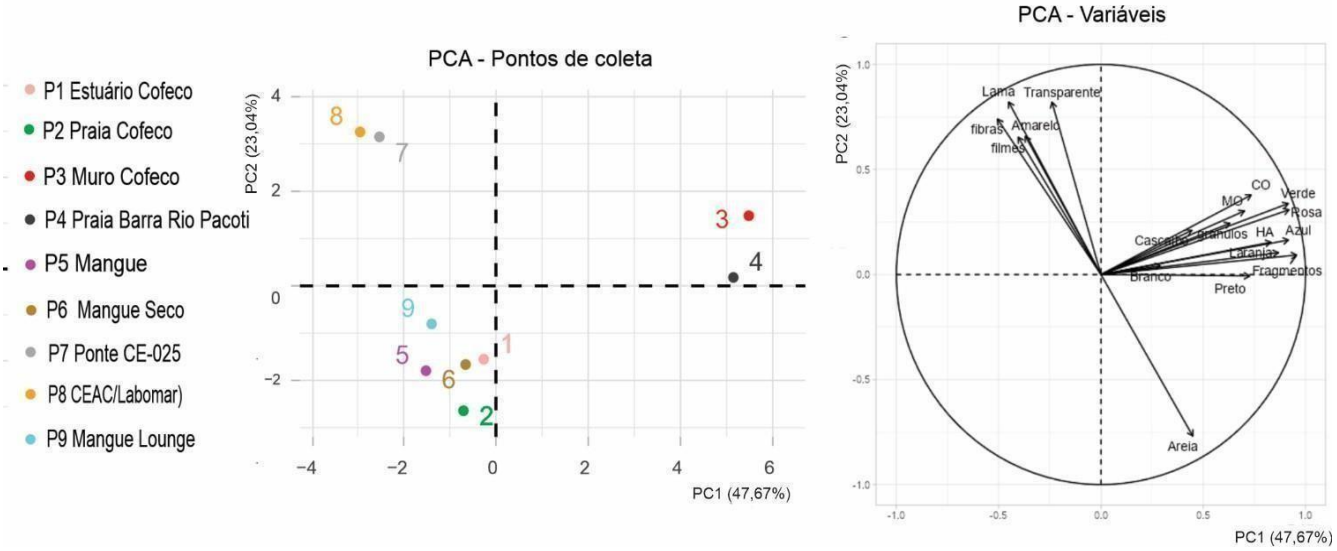
Os teores de AH nos sedimentos podem ser afetados por diversos fatores, como efluentes domésticos e lixiviação provenientes de áreas urbanas (WANG *et al*., 2023) que podem contribuir significativamente no aumento da concentração de AH encontrada nos sedimentos. Quantidades significativas de MPs nesses pontos, bem como a maior presença de AH, pode sugerir que essa fração orgânica pode está influenciando no acúmulo de MPs nos sedimentos estuarinos.

Dessa forma, para melhor entendimento dos resultados obtidos experimentalmente, aplicou-se a PCA, podendo auxiliar na investigação das associações existentes. Essa ferramenta é extremamente útil, principalmente em contextos ambientais complexos (REID; SPENCER, 2009). Assim, sendo importante para consolidar o entendimento sobre o comportamento do MPs diante de um ambiente estuarino.

5.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise estatística foi realizada possibilitando identificar as correlações e diferenças existentes. Os resultados obtidos estao apresentados na Figura 13.

Figura 13: PCA obtida dos diferentes aos pontos de coleta e das variáveis ambientais obtidas.



Fonte: Autor

Os resultados obtidos na análise estatística evidenciaram que a primeira componente principal (PC1) representa 47,67% da variância dos dados, já a segunda componente (PC2) 23,04%, totalizando 70,71% do total da variância total dos dados. A PC1 (47,67%) evidenciou uma correlação positiva nos pontos 3 (Muro Cofeco) e 4 (Praia Barra Rio Pacoti), correlacionando AH com MPs de diferentes de cores (branco, laranja, azul, verde, preto e rosa) e tipos (grânulos e fragmentos). Essa tendência ocorre possivelmente, devido à presença de diferentes grupos funcionais presentes na estrutura do AH, como hidroxila, amina e carboxila, além da presença de grupos aromáticos, que podem favorecer a ocorrência de interações intermoleculares com os diferentes MPs encontrados.

Já a PC2 (23,04%), evidenciou uma corrrelação positiva nos pontos 7 (Ponte CE-025) e 8 (CEAC/Labomar), relacionando à presença de MPs do tipo filmes e fibras de coloração amarelada e transparente, a áreas lamosas. Já nos demais pontos, não foram observadas correlações evidentes. Dessa forma, a análise estatística permitiu fornecer maiores informações sobre tendências de interações que ocorrem no ambiente estuarino estudado.

Os resultados experimentais associados à abordagem estatística permitiram observar a existência da correlação MPs e AH, mesmo em um ambiente complexo, como o estuário. Dessa forma, para investigar e avançar no estudo dessas interações, considerando que as estruturas do AH e do MPs são conhecidas na literatura, torna-se o uso da DM, adequada para compreendê-las a nível molecular. Embora abordagens computacionais já tenham sido amplamente utilizadas em estudos de MPs (DA SILVA *et al*., 2025; MADEIRA *et al*., 2025; MONTEIRO; BEZERRA; MACHADO, 2024), sua aplicação para investigar a interação envolvendo AH-MP permanece pouco explorada. A urgência de compreender plenamente essa interação ocorre diante da importância ambiental dos estuários, bem como da presença constante de AH e MPs nessas áreas (LEE *et al*., 2023; RISO *et al*., 2021). (Praia Barra Rio Pacoti), correlacionando AH com MPs de diferentes de cores (branco, laranja, azul, verde, preto e rosa) e tipos (grânulos e fragmentos).

Essa tendência ocorre possivelmente, devido à presença de diferentes grupos funcionais presentes na estrutura do AH, como hidroxila, amina e carboxila, além da presença de grupos aromáticos, que podem favorecer a ocorrência de interações intermoleculares com os diferentes MPs encontrados.

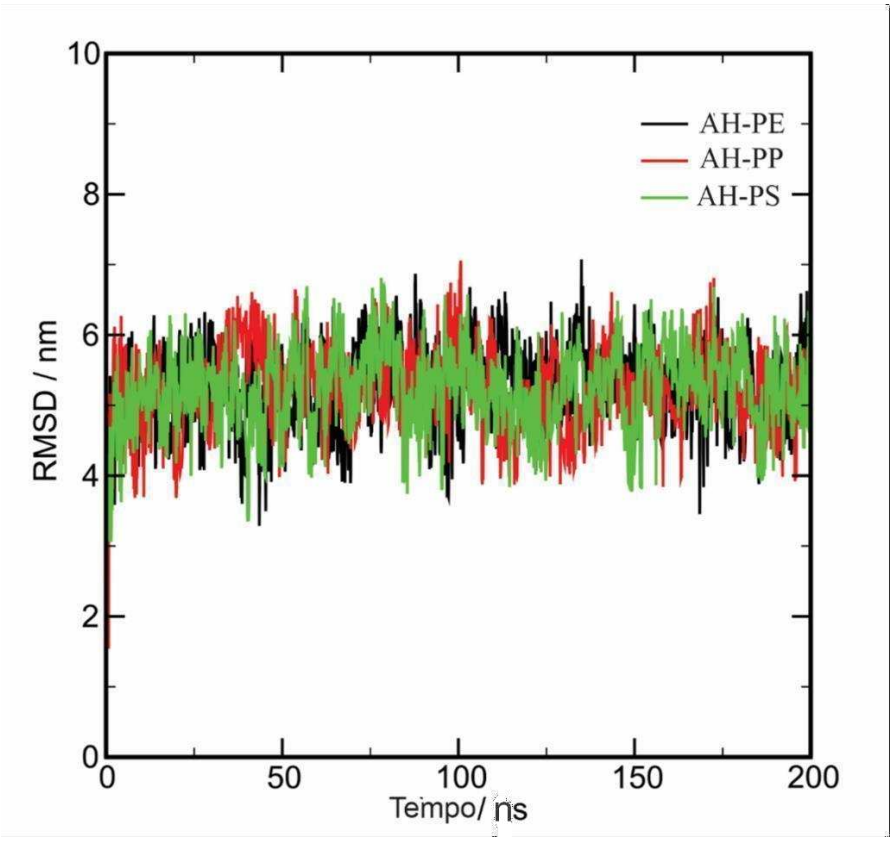
Já a PC2 (23,04%), evidenciou uma corrrelação positiva nos pontos 7 (Ponte CE-025) e 8 (CEAC/Labomar), relacionando à presença de MPs do tipo filmes e fibras de coloração amarelada e transparente, a áreas lamosas. Já nos demais pontos, não foram observadas correlações evidentes. Dessa forma, a análise estatística permitiu fornecer maiores informações sobre tendências de interações que ocorrem no ambiente estuarino estudado.

Os resultados experimentais associados à abordagem estatística permitiram observar a existência da correlação MPs e AH, mesmo em um ambiente complexo, como o estuário. Dessa forma, para investigar e avançar no estudo dessas interações, considerando que as estruturas do AH e do MPs são conhecidas na literatura, torna-se o uso da DM, adequada para compreendê-las a nível molecular. Embora abordagens computacionais já tenham sido amplamente utilizadas em estudos de MPs (DA SILVA *et al*., 2025; MADEIRA *et al*., 2025; MONTEIRO; BEZERRA; MACHADO, 2024), sua aplicação para investigar a interação envolvendo AH-MP permanece pouco explorada. A urgência de compreender plenamente essa interação ocorre diante da importância ambiental dos estuários, bem como da presença constante de AH e MPs nessas áreas (LEE *et al*., 2023; RISO *et al*., 2021).

5.4 Simulação de Dinâmica Molecular

As simulações de DM foram realizadas para melhor compreensão dos mecanismos de interação envolvendo MPs e AH, complementando o estudo experimental. Os processos de minimização e equilibração garantiram que as moléculas atingissem configurações estáveis e condições apropiadas, possibilitando a realização das simulações. Após a etapa de produção, foram gerados os gráficos de RMSD em função do tempo de simulação, conforme observado na Figura 14.

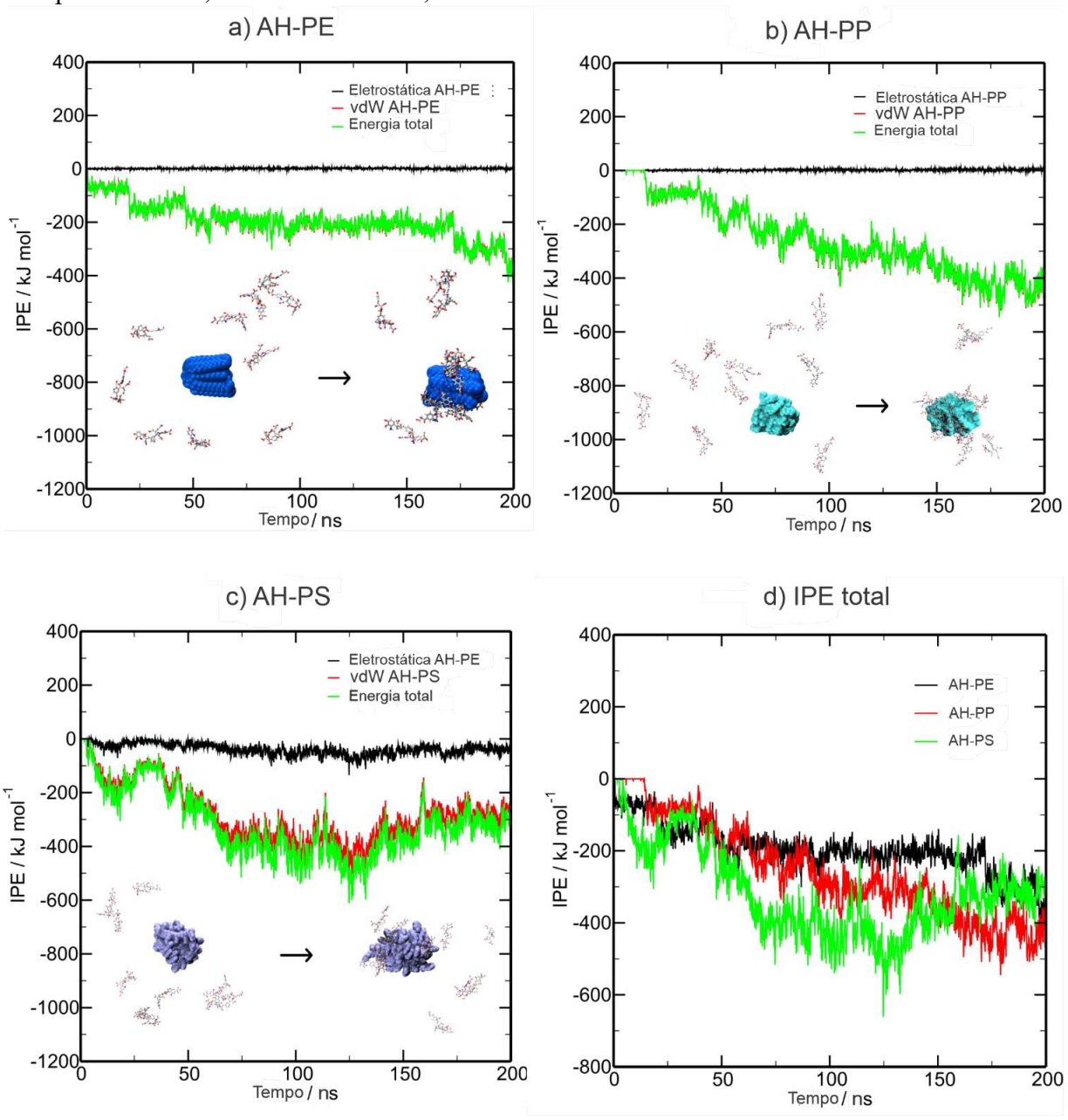
Figura 14: Gráfico de RMSD versus o tempo de simulação para os sistemas(AH- PE, AH-PP e AH-PS), representando a variação estrutural ao longo do tempo.



Fonte: Autor

A análise do gráfico obtido evidencia flutuações mínimas e regulares em torno de valores médios (HA-PE = 5,25 ± 0,04 nm; HA-PP = 5,24 ± 0,06 nm; HA-PS = 5,22 ± 0,05 nm), indicando pequenas mudanças estruturais ocorridas em todos os sistemas, porém como essas variações são sutis, pode-se afirmar que as interações que ocorrem são consideradas estáveis e persistentes durante todo o período de simulação. Para maior investigação dessas interações, foi obtido o gráfico que avalia o IPE ao longo do tempo. A Figura 15 ilustra o gráfico que relaciona os valores de IPE com o tempo de simulação.

Figura 15: Valores de IPE para os sistemas AH-PE (a), AH-PP (b), AH-PS (c) e de IPE total (d). As curvas em preto, vermelho e verde representam, respectivamente, as componente eletrostática, as interações de van der Waals (curto alcance) e de energia total (Eletrostática + van der Waals). No gráfico de energia total (d) as cores preta, vermelha e verde representam, respectivamente, os sitemas AH-PE, AH-PP e AH-PS



Fonte: Autor

Inicialmente, foram realizadas a DM dos MPs (PE, PP e PS) isoladamente. Em seguida, o AH foi adicionado a cada caixade simulação contendo um tipo de MP. No decorrer das simulações, o AH, inicialmente disperso na caixa de simulação, aproximou-se dos MPs, estabelecendo interações intermoleculares. Os resultados obtidos na Figura 16a-c sugerem que os sistemas são estabilizados principalmente por interações do tipo van der Waals, com pequenas contribuições eletrostáticas.Esses achados estão de acordo com o observado em outros estudos envolvendo MPs que também evidenciaram a predominância de interações do tipo van der Waals em sistemas envolvendo PE, PP e PS diante de diferentes espécies (CHEN *et al*., 2023; DA SILVA et al., 2025; MADEIRA et al., 2025; MONTEIRO; BEZERRA; MACHADO, 2024).

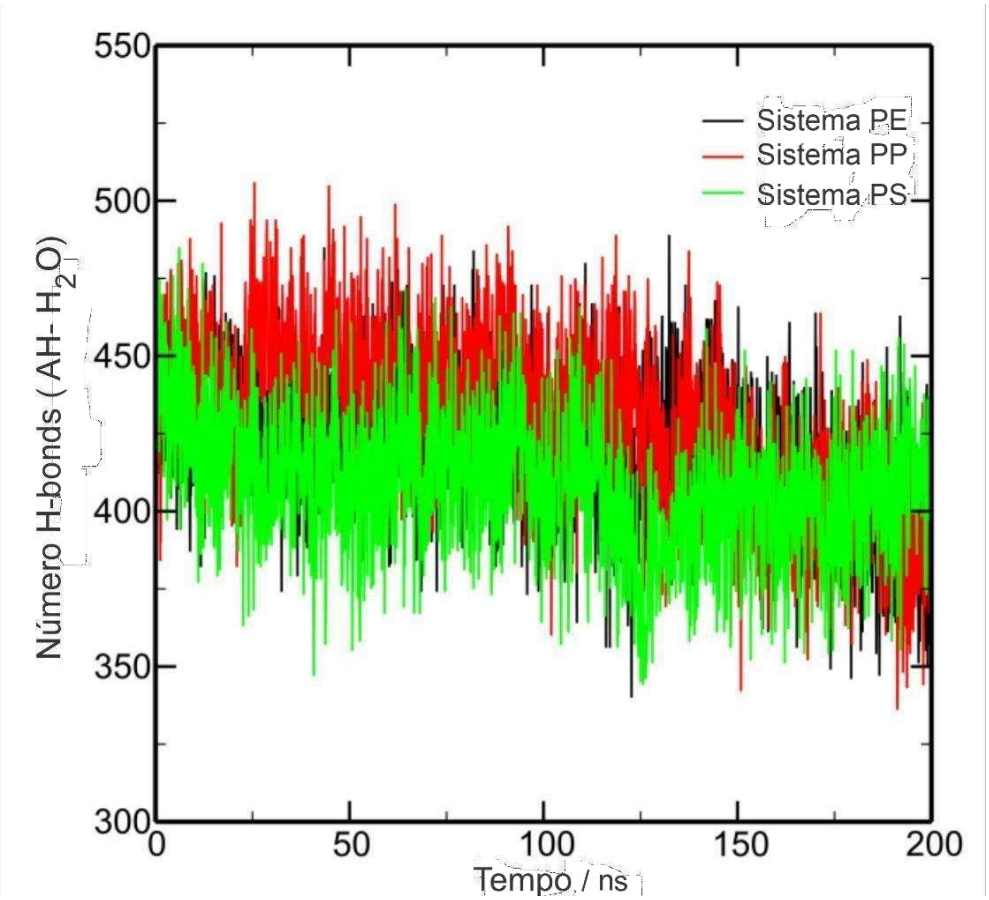
No sistema AH-PE (figura 16a), a interação do tipo van der Waals (linha vermelha) foi predominante, já as contribuições eletrostáticas (linha preta) foram mínimas, próximas a zero. Para o sistema AH-PP (Figura 16b), de modo similar, também foi observado a predominância de interações de van der Waals com interações eletrostáticas mínimas. Já para o sistema AH-PS (figura 16c), foi observado uma maior contribuição eletrostática em comparação com os demais estudados, embora a interação de van der Waals ainda seja predominante, de forma que ainda contribua de maneira mais significativa no mecanismo de interação.

Em relação a análise média total do IPE, os valores obtidos para o sistema AH-PS (figurar17d) foi mais negativo do que para os sistemas AH-PE e AH-PP. Os valores quantitativos de energia média totaldas interações foram: -316 ± 51 kJ mol^{-1} para AH-PS, -195 ± 27 kJ mol^{-1} para AH-PE, e -254 ± 63 kJ mol^{-1} para AH-PP. Portanto, o valor mais negativo para AH-PS sugere uma maior afinidade encontrada para AH e PS. Uma das possíveis justificativas para essa maior afinidade, é a possibilidade de realizar interações do tipo pi-pi Isso ocorre, pois de acordo com El Gaayda *et al*. (2022), o Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (HOMO) do AH está localizado, principalmente, nos anéis aromáticos. Dessa forma, a presença de anéis aromáticos também na estrutura do PS pode facilitar a ocorrência de interações não covalentes do tipo empilhamento pi-pi. Além disso, ZHANG *et al*. (2023) sugerem que as interações do tipo pi-pi exercem um papel signficativo em interações envolvendo AH.

Após a análise energética, analisou-se o número de ligações de hidrogênio (H-bonds) que ocorrem entre AH e H_2O ao longo de toda a simulação. O AH contém em sua estrutura átomos de oxigênio capazes de formar ligação de hidrogênio. Nesse estudo, a ligação de hidrogênio foi considerada quando a distância entre o oxigenio do grupo carboxílico da estrutura do AH e do oxigênio da molécula de H_2O for menor que 3,5 Å (CHEN *et al*., 2023). Assim, o gráfico que

correlaciona o número de ligações de hidrogênio com o tempo simulado está apresentado na Figura 16.

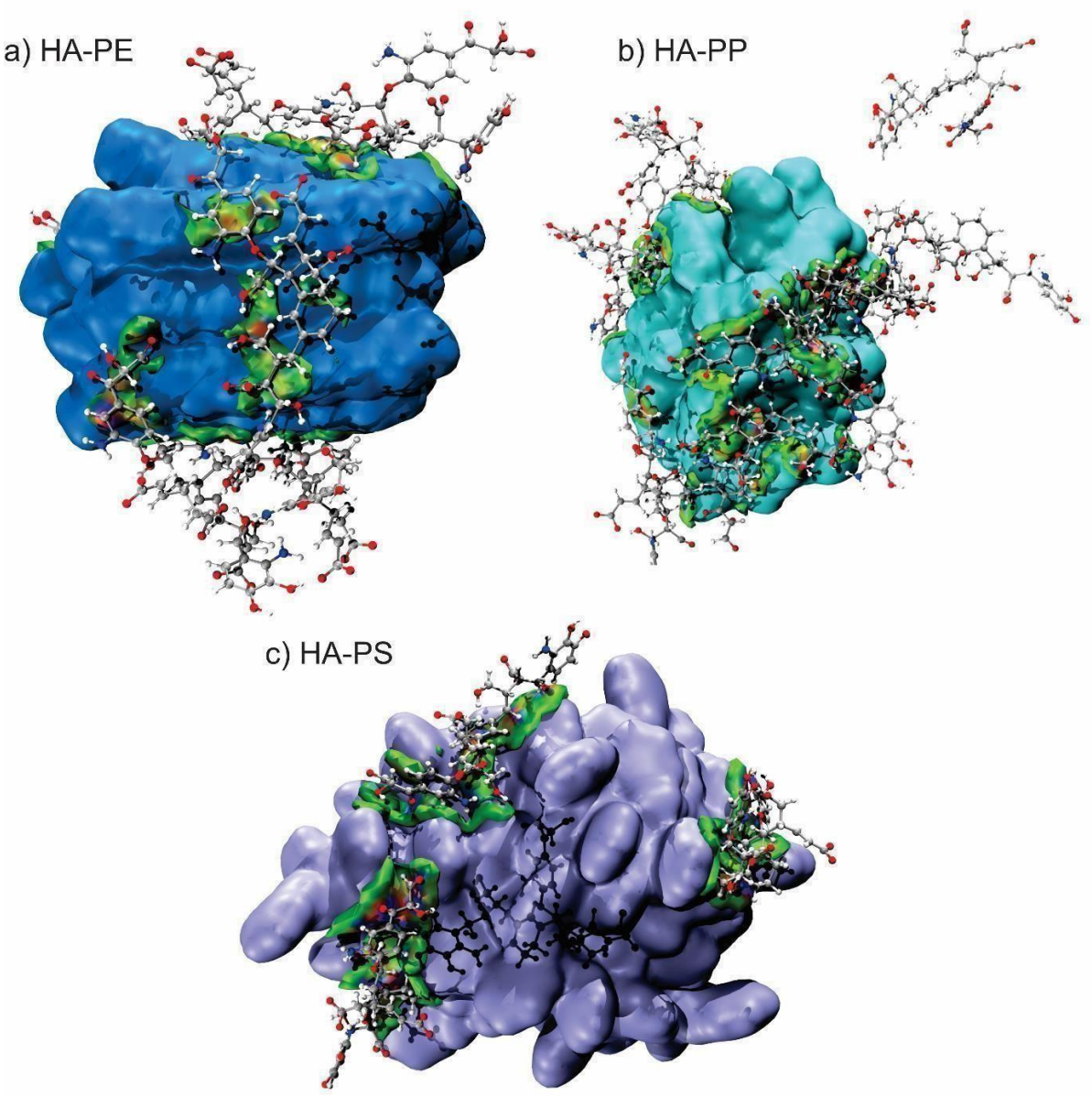
Figura 16: Número de H-bonds (AH-H_2O)
Fonte: Autor



O resultado obtido evidencia que com o decorrer da simulação, ocorre a redução efetiva do número de ligações de hidrogênio entre AH e H_2O. Dessa forma, esse resultado sugere que o AH tende a interagir com as moléculas de MPs presentes no sistema, reduzindo a interação efetiva AH-H_2O. O sistema contendo PS sofreu uma redução mais significativa do número de ligações de hidrogênio envolvendo AH e H_2O, em relação aos demais sistemas, sugerindo uma menor exposição do AH com as moléculas de H_2O, indicando uma preferência interacional com o PS . Esse comportamento sugere uma maior afinidade do AH pelo PS, sendo esse resultado alinhado com os obtidos pelo IPE.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que as interações AH e MPs são governadas por interações fracas, como interações do tipo van der Waals. O Modelo de Gradiente Independente (IGM) foi utilizada para confirmar essa sugestão. Através dos resultados de IGM, é possível analisar a distribuição e visualizar a natureza das interações consideradas não covalentes (LU; CHEN, 2012) entre o AH e os MPs. Os resultados obtidos são mostrados nos mapas de IGM na Figura 17.

Figura 17: Mapas IGM: a) AH-PE, b) AH-PP e c) AH-PS. As regiões em verde indicam interações fracas, como as do tipo van der Waals, e regiões em azul que representam interações mais fortes, associadas principalmente a ligações de hidrogênio.



Para as análises realizadas, foram considerados apenas o fragmentos de PE, PP e PS e AH para observar a natureza das interações entre os pares. Observa-se, na figura 17a-c, um maior acúmulo pontos na região de isosuperfície verde, indicando a predominância das interações do tipo van der Waals como principais responsáveis pela estabilizações dos sistemas envolvendo AH-MP, evidenciando o papel relevante desse tipo de interação. O sistema AH-PS (figura 17c) apresentou regiões azuladas mais evidentes em comparação aos sistemas AH-PE (figura 17a) e AH-PP (figura 17b), indicando forte afinidade para o sistema AH-PS, principalmente, nas regiões próximas ao oxigênio presente na estrutura do AH, representado pelo átomo vermelho da figura 17c.

Os resultados obtidos, que indicaram a preferência interacional pelo PS, estão de acordo com os dados de IPE (figura 15), que também evidenciaram a preferência energética pelo AH- PS emrelação ao AH-PE e AH-PP. Dessa forma, os dados de IGM reforçam a importância das interações do tipo van der Waals, bem como evidencia a existência de interações fortes, que se assemelham a ligações de hidrogênio, em relação à distância e força, envolvendo AH e PS. Além disso, observa-se a aproximação entre AH e as cavidades existentes no PS, favorecendo a ocorrência de interações consideradas mais intensas.

Esses achados contribuem signficativamente para os estudos envolvendo MPs e AH, visto que estudos anteriores não demonstraram uma preferência interacional clara envolvendo o PS, nem proporcionaram visualizações mais detalhadas das interações do tipo van der Waals, tampouco evidenciaram a presença de interações fortes.

6. CONCLUSÃO

Nesse estudo, foi possível realizar a investigação da interação envolvendo microplásticos (MPs) do tipo polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) com o ácido húmico (AH), utilizando abordagens experimentais e computacionais. Os resultados experimentais obtidos evidenciaram uma correlação positiva existente entre AH e MPs, diante dos diferentes parâmetros ambientais estuarinos, como teores granulométricos (areia, cascalho e lama), carbono orgânico (CO), matéria orgânica (MO). Diante disso, aplicaram-se técnicas computacionais para investigação dessas interações. Os resultados evidenciaram a predominância de interações do tipo van der Waals para todos os sistemas estudados (AH-PE, AH-PP e AH-PS), com uma maior afinidade para a interação AH-PS. Além disso, aplicou-se o Modelo de Gradiente Independente (IGM), que permitiu a visualização das interações de van der Waals, bem como evidenciou a presença de interações fortes. Essas interações foram observadas no sistema contendo PS, sendo elas semelhantes às ligações de hidrogênio em termos de distância e força. A alta afinidade do AH pelos aos MPs (PE, PP e PS) representam um risco para ambientes estuarinos, já que essa interação favorece a persistencia de MPs nesses ambientes. Essa interação se mostra ainda mais relevante em estuários que são ricos em AH. Assim, ressalta-se a importância de maior atenção a esses plásticos, especialmente ao PS, bem como a necessidade de mais estudos a respeito desses três tipo de MPs em ambientes altamente vulneráveis. Dessa forma, esse estudo contribui ao fornecer informações sobre os mecanismos envolvendo AH-MPs, podendo subsidiar o desenvolvimento de estratégias para reduzir os impactos da poluição plástica nesses ambientes Assim, esse estudo possibilitou observar detalhadamente a nível molecular a interação AH-MP, reforçando a necessidade de mais esforços coletivos contínuos para diminuição dos impactos da poluição plástica.

REFERÊNCIAS

AI, Yuejie *et al*. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation. **Science of the Total Environment**, v. 702, p. 135072, 2020.

AKKAJIT, Pensiri *et al*. Occurrence and distribution of microplastics in beach sediments along Phuket coastline. **Marine Pollution Bulletin**, v. 169, p. 112496, 2021.

ALLEN, Steve *et al.* Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. **Nature Geoscience**, v. 12, n. 5, p. 339-344, 2019.

ALVES, Ravena Santiago *et al*. How does the tidal cycle influence the estuarine dynamics of microplastics? **Marine Pollution Bulletin**, v. 211, p. 117471, 2025.

ARFKEN, George B.; WEBER, Hans J.; HARRIS, Frank E. **Mathematical Methods for Physicists**: A Comprehensive Guide. Academic press, 2011.

BAKIR, Adil; ROWLAND, Steven J.; THOMPSON, Richard C. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 140, p. 14-21, 2014.

BERENDSEN, Herman J.C *et al*. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684-3690, 1984.

BHUYAN, M. D. S. Effects of Microplastics on Fish and in Human Health. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, p. 827289, 2022.

BLOTT, Simon J.; PYE, Kenneth. Particle size scales and classification of sediment types based on particle size distributions: Review and recommended procedures. **Sedimentology**, v. 59, n. 7, p. 2071-2096, 2012.

BUSSI, Giovanni; DONADIO, Davide; PARRINELLO, Michele. Canonical sampling through velocity rescaling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 1, p. 014101, 2007.

CAVALCANTE, Rivelino Martins (org.). **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55985. Acesso em: 20 out. 2025.

CARRASCO, Lara *et al*. Birds as bioindicators: Revealing the widespread impact of microplastics. **Birds**, v. 6, n. 1, p. 10, 2025.

CEARÁ**. Decreto nº 25.778, de 15 de fevereiro de 2000.** Dispõe sobre a Criação da Área de Proteção Ambiental (APA) do Rio Pacoti nos Municípios de Fortaleza, Eusébio e Aquiraz e dá outras providências. Diário Oficial do Estado do Ceará, Fortaleza, CE, 15 fev. 2000.

CHAITRA, P. *et al*. Extraction and characterization of humic acid from vermicompost and farm yard manure. **J Pharmacogn Phytochem**, v. 7, n. 6, p. 573-5, 2018.

CHEN, Chi-Yun; CHEN, Si-Yu; LIAO, Chung-Min. Regional and population-scale trends in human inhalation exposure to airborne microplastics: Implications for health risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 371, p. 125950, 2025.

CHEN, Qiqing *et al*. Leaching of endocrine disrupting chemicals from marine microplastics and mesoplastics under common life stress conditions. **Environment international**, v. 130, p. 104938, 2019.

CHEN, Ying *et al*. Interaction between microplastics and humic acid and its effect on their properties as revealed by molecular dynamics simulations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 455, p. 131636, 2023.

CHIANESE, Simeone *et al*. Sorption of organic pollutants by humic acids: A review. **Molecules**, v. 25, n. 4, p. 918, 2020.

CHIBA, Sanae *et al*. Human footprint in the abyss: 30 year records of deep-sea plastic debris. **Marine Policy**, v. 96, p. 204-212, 2018.

CONCEIÇÃO, M. da *et al*. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em Organossolos**, 1999.

CORREIA, Paulo R. M; FERREIRA, Márcia. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007.

COSTA, Bruno V.M da *et al*. Distribution and origin of sedimentary organic matter in an eutrophic estuary: Pina Sound–NE Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 93, n. 1, p. e20190638, 2021.

SILVA, Leonardo Paes da *et al*. Theoretical Studies in Molecular Dynamics and DFT of the Interaction between Imidacloprid in Polyethylene and Polypropylene Surfaces. **ACS omega**, v. 10, n. 17, p. 18029-18042, 2025.

CAMARGO, O. A. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. IAC, 1986.

DONG, Huike *et al*. Microplastics in a remote lake basin of the Tibetan Plateau: Impacts of atmospheric transport and glacial melting. **Environmental science & technology**, v. 55, n. 19, p. 12951-12960, 2021.

EL GAAYDA, Jamila *et al*. Removal of cationic dye from coloured water byadsorption onto hematite-humic acid composite: Experimental and theoretical studies. **Separation and Purification Technology**, v. 288, p. 120607, 2022.

FERREIRA, Marcia Miguel Castro. **Quimiometria**: conceitos, métodos e aplicações. Editora da UNICAMP, 2015.

HARRIS, Peter T. The fate of microplastic in marine sedimentary environments: a review and synthesis. **Marine pollution bulletin**, v. 158, p. 111398, 2020.

HESTENES, Magnus R *et al*. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. **Journal of research of the National Bureau of Standards**, v. 49, n. 6, p. 409-436, 1952.

HOSSAIN, Md Tanvir *et al*. Research and application of polypropylene: a review. **Discover Nano**, v. 19, n. 1, p. 2, 2024.

HUMPHREY, William; DALKE, Andrew; SCHULTEN, Klaus. VMD: visual molecular dynamics. **Journal of molecular graphics**, v. 14, n. 1, p. 33-38, 1996.

HWANG, Jangsun *et al*. Potential toxicity of polystyrene microplastic particles. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 7391, 2020.

KHALID, Noreen *et al*. Interactions and effects of microplastics with heavy metals in aquatic and terrestrial environments. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118104, 2021.

KRETZ, Lena *et al*. Plant structural diversity alters sediment retention on and underneath herbaceous vegetation in a flume experiment. **PloS one**, v. 16, n. 3, p. e0248320, 2021.

LEE, Ying Ping *et al*. Distributions of humic substances in an estuarine region (Otsuchi Bay, Japan) determined using electrochemical and optical methods. **Marine Chemistry**, v. 256, p. 104301, 2023.

LI, Bowen *et al*. Fish ingest microplastics unintentionally. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 15, p. 10471-10479, 2021.

LINS-SILVA, Nathalia *et al*. A fresh look at microplastics and other particles in the tropical coastal ecosystems of Tamandaré, Brazil. **Marine Environmental Research**, v. 169, p. 105327, 2021.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.

MADEIRA, Camila L *et al*. Natural Organic Matter Decreases the Sorption Capacity of Fipronil and Its Degradation Products onto Polyethylene Microplastics: Combined Experimental and Theoretical Insights. **ACS ES&T Water**, 2025.

MALLI, Ali et al. Transport mechanisms and fate of microplastics in estuarine compartments: A review. **Marine pollution bulletin**, v. 177, p. 113553, 2022.

MASURA, Julie et al. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. 2015.

MATHEW, Jennees; GOPINATH, Anu; VAREED, Rosily Attokkaran. Spectroscopic characterization of humic substances isolated from tropical mangrove sediments. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 14, n. 8, p. 668, 2021

MONTAGNER, Cassiana C. et al. Microplásticos: ocorrência ambiental e desafios analíticos. **Química nova**, v. 44, n. 10, p. 1328-1352, 2021.

MONTEIRO, Norberto de Kássio Vieira; BEZERRA, Lucas Lima; MACHADO, Richele Janaína de Araújo. Modeling the adsorption mechanism of 3-tertiary-butyl-4-hydroxyanisole (3BHA) on polyethylene and polypropylene microplastics. **Chemical Papers**, v. 78, n. 4, p. 2359-2367, 2024.

MOTTOLA, Filomena *et al*. Impact of Polystyrene Microplastics on Human Sperm Functionality: An In Vitro Study of Cytotoxicity, Genotoxicity and Fertility-Related Genes Expression. **Toxics**, v. 13, n. 7, p. 605, 2025.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br/sdgs . Acesso em 15 de outubro de 2025.

NAMBA, Adriana Mieco; SILVA, Vinícius Barreto da; SILVA, C. H. T. P. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, p. 13-24, 2008.

OLIVATTO, Glaucia P. *et al*. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 139, p. 157-162, 2019.

OWENS, Philip N. Soil erosion and sediment dynamics in the Anthropocene: a review of human impacts during a period of rapid global environmental change. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 12, p. 4115-4143, 2020.

PARRINELLO, Michele; RAHMAN, Aneesur. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **Journal of Applied physics**, v. 52, n. 12, p. 7182-7190, 1981.

PENG, Guyu *et al*. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 283-290, 2017.

PLASTICS EUROPE. Plastics—the fast facts 2023. **Plastics Europe**, 2023.

PRATA, Joana Correia *et al*. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. **Science of the total environment**, v. 702, p. 134455, 2020.

QIN, Meng *et al*. A review of biodegradable plastics to biodegradable microplastics: another ecological threat to soil environments?. **Journal of Cleaner Production**, v. 312, p. 127816, 2021.

REID, M. K.; SPENCER, K. L. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: the effect of data pre-treatment. **Environmental pollution**, v. 157, n. 8-9, p. 2275-2281, 2009.

RISO, Ricardo *et al*. Distribution, speciation and composition of humic substances in a macro-tidal temperate estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 255, p. 107360, 2021.

RODRIGUES, Joana Patrício *et al*. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: a critical overview. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**,

v. 111, p. 252-260, 2019

SANTUCCI, Lucía *et al*. Assessment of meso-and microplastics distribution in coastal sediments and waters at the middle estuary of the Rio De La Plata, Argentina (SW Atlantic Ocean). **Science of The Total Environment**, v. 914, p. 170026, 2024.

SEIN, Lawrence T.; VARNUM, James M.; JANSEN, Susan A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 4, p. 546-552, 1999.

SENES, Giovanni Paolo *et al*. Microplastics in feces and pellets from yellow-legged gull (Larus michahellis) in the Atlantic Islands National Park of Galicia (NW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 195, p. 115531, 2023.

SEMACE. Governo do Ceará. Secretaria do Meio Ambiente. **Plano de manejo da APA do Rio Pacoti**: estratégias conservacionistas e de desenvolvimento sustentável em áreas prioritárias para conservação no Ceará. Meio ambientes: ciência e inovação em políticas públicas.
Fortaleza, 2023.

SHELDON, Roger A.; BODE, Moira L.; AKAKIOS, Stephanie G. Metrics of green chemistry: Waste minimization. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 33, p. 100569, 2022.

SUARIA, Giuseppe *et al*. Microfibers in oceanic surface waters: A global characterization. **Science advances**, v. 6, n. 23, p. eaay8493, 2020.

SUNIL, Megha *et al*. Analysis of microplastics in the estuary lying along the coastal belt of the Arabian Sea. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, p. 100804, 2024.

TANG, Nian *et al*. Distribution characteristics and source analysis of microplastics in urban freshwater lakes: a case study in Songshan Lake of Dongguan, China. **Water**, v. 14, n. 7, p. 1111, 2022.

THACHARODI, Aswin *et al* Microplastics in the environment: a critical overview on its fate, toxicity, implications, management, and bioremediation strategies. **Journal of Environmental Management**, v. 349, p. 119433, 2024.

THOMPSON, Richard C. *et al*. Twenty years of microplastic pollution research—what have we learned?. **Science**, v. 386, n. 6720, p. eadl2746, 2024.

TIRKEY, Anita; UPADHYAY, Lata Sheo Bachan. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. **Marine pollution bulletin**, v. 170, p. 112604, 2021.

TZIOURROU, P. *et al*. Microplastics formation based on degradation characteristics of beached plastic bags. **Marine pollution bulletin**, v. 169, p. 112470, 2021.

VAN DER SPOEL, David *et al*. GROMACS: fast, flexible, and free. **Journal of computational chemistry**, v. 26, n. 16, p. 1701-1718, 2005.

VERLI, Hugo. Bioinformática: da biologia à flexibilidade molecular. 2014.

VERMEIREN, Peter *et al*. Microplastic distribution among estuarine sedimentary habitats utilized by intertidal crabs. **Science of The Total Environment**, v. 866, p. 161400, 2023.

WAELES, Matthieu *et al*. Annual cycle of humic substances in a temperate estuarine system affected by agricultural practices. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 106, p. 231-246, 2013.

WANG, Wenfeng; GE, Jing; YU, Xiangyang. Bioavailability and toxicity of microplastics to fish species: A review. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 189, p. 109913, 2020.

WANG, Zhe *et al*. Optical properties of sedimentary dissolved organic matter in intertidal zones along the coast of China: Influence of anthropogenic activities. **Science of The Total Environment**, v. 864, p. 161159, 2023.

WEBER JR, Walter J.; HUANG, Weilin; LEBOEUF, Eugene J. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, n. 1-2, p. 167-179, 1999.

WEINER, Paul K.; KOLLMAN, Peter A. AMBER: Assisted model building with energy refinement. A general program for modeling molecules and their interactions. **Journal of computational chemistry**, v. 2, n. 3, p. 287-303, 1981.

WU, Xiaowei *et al*. Humic acid and fulvic acid hinder long-term weathering of microplastics in lake water. **Environmental science & technology**, v. 55, n. 23, p. 15810-15820, 2021.

YANG, Ling *et al*. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. **Science of the Total Environment**, v. 780, p. 146546, 2021.

YAZAYDIN, A. Ozgur; BOWERS, Geoffrey M.; KIRKPATRICK, R. James. Molecular dynamics modeling of carbon dioxide, water and natural organic matter in Na- hectorite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 36, p. 23356-23367, 2015.

YU, Lingyun *et al*. Vertical distribution, accumulation, and characteristics of microplastics in mangrove sediment in China. **Science of The Total Environment**, v. 856, p. 159256, 2023.

ZHANG, Chang *et al*. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment international**, v. 73, p. 270-281, 2014.

ZHANG, Jian *et al*. Adsorption of typical natural organic matter on microplastics in aqueous solution: Kinetics, isotherm, influence factors and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130130, 2023.

ZHANG JIAXU, Zhang JiaXu *et al*. Microplastics in the surface water of small-scale estuaries

in Shanghai. 2019.

ZHANG, Yalin *et al*. Interaction of microplastics and soil animals in agricultural ecosystems. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 26, p. 100327, 2022.

ZHAO, Xiaoli *et al*. Color: an important but overlooked factor for plastic photoaging and microplastic formation. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 13, p. 9161-9163, 2022.

ZHENG, Yifan *et al*. Distribution characteristics of microplastics in the seawater and sediment: a case study in Jiaozhou Bay, China. **Science of the Total Environment**, v. 674, p. 27-35, 2019.

ZHUANG, Shuting; WANG, Jianlong. Interaction between antibiotics and microplastics: Recent advances and perspective. **Science of The Total Environment**, v. 897, p. 1654.