

**ANDREZA CAROLINE DE PAULA OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO DE PROTOCOLOS DE DIGESTÃO QUÍMICA PARA A  
CARACTERIZAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS NO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU,  
VIÇOSA-MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Ann Honor Munteer

Coorientador: Luciano de Moura Guimarães

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48a  
2023

Oliveira, Andreza Caroline de Paula, 1995-  
Avaliação de protocolos de digestão química para a  
caracterização de microplásticos no Ribeirão São Bartolomeu,  
Viçosa-MG / Andreza Caroline de Paula Oliveira. – Viçosa,  
MG, 2023.

1 tese eletrônica (97 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Ann Honor Mounteer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Engenharia Civil, 2023.

Referências bibliográficas: f. 78-86.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.569>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Água - Purificação - Oxidação. 2. Esgoto. 3. Peróxido de  
hidrogênio. 4. Fenton, Reação de. 5. Microplásticos. I. Mounteer,  
Ann Honor, 1959-. II. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 22. ed. 628.162


**ANDREZA CAROLINE DE PAULA OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO DE PROTOCOLOS DE DIGESTÃO QUÍMICA PARA A  
CARACTERIZAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS NO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU,  
VIÇOSA-MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 22 de junho de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 ANDREZA CAROLINE DE PAULA OLIVEIRA  
Data: 20/02/2024 16:52:04-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Andreza Caroline de Paula Oliveira  
Autora

Documento assinado digitalmente  
 ANN HONOR MOUNTEER  
Data: 20/02/2024 17:14:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Ann Honor Munteer  
Orientadora

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que sempre lutaram para oferecer aos filhos oportunidades melhores. À minha família que, mesmo à distância, sempre esteve comigo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao PPGEC pela oportunidade de realizar a pós-graduação. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos, sem a qual não seria capaz de realizar o mestrado.

À professora Ann, pela excelente orientação, por sempre ser compreensiva e pela paciência com os muitos prazos perdidos. Ao professor Luciano, por dividir seu conhecimento, abrir as portas do seu laboratório e por todos os conselhos. Ao professor José Ivo, pelo auxílio na parte estatística. Ao professor Igor Assis, por permitir a utilização dos equipamentos do laboratório de física do solo.

À toda equipe do LESA pelo apoio prestado e pelos bons momentos nos intervalos de café. À técnica Aurora, por me permitir usar os equipamentos do Laboratório de Anatomia Vegetal. Aos demais professores e colegas da pós-graduação, por dividirem seu aprendizado e experiências.

À Maria Camila por toda ajuda na fase de coleta, experimentos e obtenção dos dados, e por ser ótima estagiária. Ao Caik, pelos materiais, orientações e dicas para os experimentos e análise de resultados. Ao Dr. Friedrich Menges, por ceder uma licença gratuita do seu software Spectragryph, muito importante nas análises dos resultados.

Ao Rubens, pela amizade e apoio durante todo o mestrado, por sempre corrigir meus textos e trazer sugestões melhores. Aos demais amigos que estiveram presentes nessa jornada, os quais não me atreverei a citar nomes, para não ter o risco de esquecer algum. À Elisa, *in memoriam*, que sempre me incentivou a continuar, e será lembrada como uma grande amiga e pesquisadora.

Às minhas amigas de república, Letícia e Karina, pela amizade, pelos muitos cafés, pela paciência ao ouvir minhas reclamações, e pelas broncas sempre necessárias. E meus gatos, Crispim e Peter, por aliviarem o peso da vida cotidiana e por contribuírem na escrita da dissertação digitando letras avulsas e sendo bons companheiros de mesa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

OLIVEIRA, Andreza Caroline de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2023. **Avaliação de protocolos de digestão química aplicados na identificação de microplásticos no Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG.** Orientadora: Ann Honor Mounter. Coorientador: Luciano de Moura Guimarães

Os microplásticos (MPs) são partículas plásticas com tamanho inferior a 5 mm que, devido a seus possíveis impactos ambientais prejudiciais, têm sido amplamente estudados nos últimos anos. Em virtude da variabilidade entre os métodos de detecção e caracterização dos MPs encontrada na literatura especializada, a presente pesquisa se propôs avaliar a eficiência e os efeitos ocasionados nas partículas plásticas pela digestão química com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e reagente Fenton ( $H_2O_2 + Fe(II)$ ). Quatro protocolos de digestão química foram testados:  $H_2O_2$  30%;  $H_2O_2$  35%;  $H_2O_2$  30% + Fe; e  $H_2O_2$  35% + Fe, sendo que o melhor protocolo foi aplicado na caracterização de MPs de amostras coletadas no Ribeirão São Bartolomeu (RSB), a montante e a jusante do centro da cidade de Viçosa-MG. Amostras a montante foram coletadas na lagoa de captação de água, dentro do campus da UFV e as amostras a jusante, no bairro Barrinha, após o local de lançamento dos esgotos *in natura* do centro de Viçosa no ribeirão. As partículas de MPs foram identificadas por meio de suas assinaturas na espectroscopia Raman. A partir dos resultados obtidos, a digestão com  $H_2O_2$  30% e 35% se mostraram eficientes para a identificação e caracterização dos MPs sem resultar em grandes danos às partículas, porém o uso do reagente Fenton foi descartado, devido à precipitação de ferro durante a digestão. As concentrações médias dos MPs foram de 0,02 MPs/L na lagoa e 0,06 MPs/L no RSB, com predominância de fibras de poliéster (45% na lagoa e 54% no RSB), e ocorrência de alguns fragmentos de polipropileno (5 e 2%) e poliestireno (5 e 6%), principalmente nas cores preta, azul e vermelha. Também foram detectadas partículas de borracha e polissufona (2% no RSB), além de materiais naturais (algodão, celulose e material vegetal) em proporções menores (18 e 20%). A digestão com  $H_2O_2$  pode ser utilizada na identificação de MPs em amostras ambientais, sem grande interferência em sua caracterização física e química.

Palavras-chave: Água superficial; Esgoto; Peróxido de hidrogênio; Reagente Fenton

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Andreza Caroline de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2023. **Evaluation of chemical digestion protocols for the characterization of microplastics in the Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-adviser: Luciano de Moura Guimarães.

Microplastics (MPs) are plastic particles less than 5 mm in size that have been widely studied in recent years because of their potential adverse environmental effects. Due to the variability of the methods used to characterize MPs reported in the scientific literature, the present research aimed to evaluate the efficiency of chemical digestion using hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and Fenton's reagent ( $H_2O_2 + Fe(II)$ ) and its effects on plastic particles. Four chemical digestion protocols were tested: 30%  $H_2O_2$ , 35%  $H_2O_2$ , 30%  $H_2O_2 + Fe(II)$  and 35%  $H_2O_2 + Fe(II)$ . The best protocol was chosen for characterization of MPs in samples collected in the São Bartolomeu Creek, upstream and downstream of the urban center of Viçosa, MG. Upstream samples were collected in the water reservoir in the UFV campus and downstream samples in the Barrinha neighborhood, beyond the point where the city's raw sewage is discharged to the creek. MPs were identified through their Raman spectroscopy signatures. From the results obtained, digestion with 30% and 35%  $H_2O_2$  proved to be efficient for the identification and characterization of MPs without much particle damage. Protocols with  $Fe(II)$  were not considered due to the precipitation of the reagents during the analyses. Average MP concentrations were 0.02 MPs/L in the lagoon and 0.06 MPs/L in the creek. Most of the MPs consisted of polyester fibers (45% in the lagoon and 54% in the creek), and lesser amounts of polypropylene and polystyrene fragments (5 and 2%), with predominant colors being black, blue and red. Some rubber and polysulphone particles were also detected in the creek. Natural materials (cotton, cellulose, and plant material) were also present in smaller quantities, with 10 and 20%.  $H_2O_2$  digestion can be used for the identification of MPs without much interference in their chemical characterization.

Keywords: Fenton's reagent; Hydrogen peroxide; Sewage; Surface water.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema simplificado da instrumentação na espectroscopia Raman .....	28
Figura 2 – Fluxograma da etapa 1, estudo dos efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs .....	35
Figura 3 – Fluxograma da etapa 2, eficiência de remoção da matéria orgânica .....	35
Figura 4 – Fluxograma da etapa 3, eficiência de recuperação dos polímeros .....	36
Figura 5 – Fluxograma da etapa 4, caracterização de MPs em amostras de água superficial.....	36
Figura 6 – Materiais plásticos utilizados para preparação das amostras: A) linha de pesca de poliamida; B) avental de polietileno; C) frascos de polipropileno e D) embalagem de PVC flexível .....	37
Figura 7 – Partículas recortadas de polipropileno e polietileno.....	37
Figura 8 – Partículas cortadas de (A) poliamida, (B) polietileno, (C) polipropileno e (D) PVC .....	38
Figura 9 – Localização do ponto 1, lagoa de captação no campus da UFV .....	43
Figura 10 – Localização do ponto 2, ponte localizada na rua Honorina de Jesus, Bairro Vale do Sol .....	44
Figura 11 – Trecho do RSB (em vermelho) compreendido entre os dois pontos de coleta .....	44
Figura 12 – Conjunto de peneiras de aço utilizado na coleta de amostras de microplásticos no Ribeirão São Bartolomeu.....	45
Figura 13 – Equipamentos utilizados para a coleta de microplásticos (na foto, coleta realizada no ponto 1) .....	46
Figura 14 – Processo esquematizado de separação por densidade .....	48
Figura 15 – Aparato de separação de MPs e sedimentos por densidade.....	48

Figura 16 – Comparação das partículas de PE antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%; C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; D) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe; E) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% + Fe .....	54
Figura 17 – Comparação das partículas de PP antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%; C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; D) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe; E) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% + Fe .....	54
Figura 18 – Comparação das partículas de PVC antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%; C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; D) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe; E) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% + Fe .....	55
Figura 19 – Comparação das partículas de PA antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%; C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; D) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe; E) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% + Fe .....	55
Figura 20 – Partículas de PA com deformação aparente em sua forma física .....	56
Figura 21 – Precipitação do ferro em amostras com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% e Fe (II) .....	57
Figura 22 – Espectros Raman do PA na janela espectral 1 (700 – 1800 cm <sup>-1</sup> ) .....	59
Figura 23 – Espectros Raman do PA na janela espectral 2 (2700 – 3000 cm <sup>-1</sup> ) .....	59
Figura 24 – Espectros Raman do PE na janela espectral 1 (500 – 1600 cm <sup>-1</sup> ) .....	60
Figura 25 – Espectros Raman do PE na janela espectral 2 (2700 – 3000 cm <sup>-1</sup> ) .....	60
Figura 26 – Espectros Raman do PP na janela espectral 1 (500 – 1600 cm <sup>-1</sup> ) .....	61
Figura 27 – Espectros Raman do PP na janela espectral 2 (2700 – 3000 cm <sup>-1</sup> ) .....	61
Figura 28 – Espectros Raman do PVC na janela espectral 1 (500 – 1600 cm <sup>-1</sup> ) .....	62
Figura 29 – Espectros Raman do PVC na janela espectral 2 (2700 – 3000 cm <sup>-1</sup> ) ....	62
Figura 30 – Amostras de esgoto (A) bruto e após tratamento com (B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %, (C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35 %, (D) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % + Fe e, (E) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35 % + Fe .....	65

Figura 31 – Partículas encontradas nas amostras de água da lagoa: (A e F) poliéster; (B e C) poliestireno; (D) celulose; (E) material vegetal; (G) algodão; (H) fibra de vidro; (I) material não identificado .....	70
Figura 32 – Partículas encontradas nas amostras de água do RSB: (A, B, C e D) poliéster; (E e F) poliestireno; (G) polissulfona; (H e I) algodão .....	71
Figura 33 – Distribuição de partículas por composição .....	72
Figura 34 – Distribuição de partículas por morfologia .....	73
Figura 35 – Partículas identificadas nos filtros brancos do ar .....	75
Quadro 1 – Principais aplicações das fibras sintéticas plásticas no setor têxtil .....	18
Quadro 2 - Etapas e técnicas de identificação de MPs em amostras de água e águas residuárias .....	24
Quadro 3 – Vantagens e limitações dos principais métodos utilizados para caracterização química de MPs .....	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais plásticos e aplicações .....	18
Tabela 2 – Consumo de resinas plásticas no Brasil em 2021 .....	19
Tabela 3 – Consumo de transformados plásticos no Brasil, em 2019, em termos do .....	20
Tabela 4 – Consumo de fibras sintéticas no Brasil no ano de 2021 .....	21
Tabela 5 – Valores médios* dos tamanhos (mm) e áreas (mm <sup>2</sup> ) das partículas testadas antes e após os tratamentos.....	53
Tabela 6 – Eficiências de remoção de matéria orgânica, em termos de SST .....	64
Tabela 7 – Eficiência de recuperação dos polímeros .....	66
Tabela 8 – Caracterização das amostras coletadas .....	67
Tabela 9 – Resumo quantitativo das partículas presentes por amostragem e pontos de coleta .....	68

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABRAFAS	Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
ATR-FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - Reflexão Total Atenuada
EPS	Poliestireno expandido
ESEM/EDS	Microscopia eletrônica de varredura ambiental – espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EVA	Etileno-Vinil-Acetato
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
MPs	Microplásticos
NIR	Espectroscopia no infravermelho próximo
PA	Poliamida
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PBS	Poli(butileno) succinato
PBT	Poli (tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PCR	Resina pós-consumo reciclada
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHV	Polihidroxivalerato
PLA	Poli (ácido láctico)
PMMA	Poli (metilmetacrilato)
POM	Polioximetileno

PP	Polipropileno
PPO	Polioxifenileno
PS	Poliestireno
PSU	Polissulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PTT	Poli (trimetileno tereftalato)
PU	Poliuretano
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RSB	Ribeirão São Bartolomeu
SAN	Estireno Acrilonitrilo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de raio X por energia dispersiva
UFV	Universidade Federal de Viçosa
XPS	Poliestireno extrudado

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	14
2.	OBJETIVOS .....	16
2.1.	Objetivo Geral .....	16
2.2.	Objetivos Específicos .....	16
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1.	Polímeros .....	17
3.2.	A indústria do plástico no Brasil .....	18
3.3.	A indústria das fibras sintéticas no Brasil .....	20
3.4.	Microplásticos .....	21
3.4.1.	Impactos ambientais dos microplásticos.....	22
3.4.2.	Identificação de microplásticos .....	23
3.4.2.1.	Métodos de coleta .....	25
3.4.2.2.	Pré-tratamento das amostras .....	26
3.4.2.3.	Quantificação e identificação de microplásticos.....	27
3.4.2.4.	Caracterização química de microplásticos.....	27
3.4.3.	Ocorrência de microplásticos em águas superficiais .....	30
3.4.4.	Ocorrência de microplásticos em estações de tratamento de efluentes.....	32
4.	MATERIAL E MÉTODOS .....	34
4.1.	Área de estudo .....	34
4.2.	Planejamento Experimental .....	34
4.3.	Etapa 1: Efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs .....	36
4.3.1.	Preparação das amostras .....	36
4.3.2.	Protocolos de digestão .....	39
4.3.2.1.	Digestão com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	39
4.3.2.2.	Digestão com reagente Fenton .....	39

4.4.	Etapa 2: Remoção de matéria orgânica (SST).....	40
4.5.	Etapa 3: Eficiência de recuperação dos polímeros .....	41
4.6.	Etapa 4: Caracterização de MPs em amostras de água superficial.....	43
4.6.1.	Pontos de coleta.....	43
4.6.2.	Procedimentos de coleta .....	45
4.6.3.	Tratamento das amostras.....	47
4.6.4.	Caracterização do efluente.....	49
4.7.	Prevenção de contaminação das amostras .....	49
4.8.	Análise estatística.....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1.	Etapa 1: Efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs .....	51
5.1.1.	Efeitos nas características físicas dos polímeros.....	51
5.1.2.	Efeitos nas características químicas dos polímeros .....	58
5.2.	Etapa 2: Remoção de matéria orgânica (SST).....	64
5.3.	Etapa 3: Eficiência de recuperação dos polímeros .....	66
5.4.	Etapa 4: Caracterização de MPs em amostras de água superficial.....	67
5.4.1.	Caracterização das amostras .....	67
5.4.2.	Identificação de microplásticos .....	67
5.4.2.1.	Caracterização das partículas .....	69
5.4.2.2.	Avaliação dos brancos do ar .....	74
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
	REFERÊNCIAS .....	78
	APÊNDICE A - Caracterização de MPs em amostras de águas superficiais e sedimentos em diferentes estudos.....	87
	APÊNDICE B - Caracterização de MPs em rios e regiões estuarinas no Brasil .....	91
	APÊNDICE C - Caracterização de MPs em estações de tratamento de efluentes ...	94

## 1. INTRODUÇÃO

Os plásticos são materiais amplamente utilizados em diversos setores, desde a produção de embalagens até automóveis e fibras têxteis, devido às suas características como baixo custo, versatilidade e durabilidade (ANDRADY, 2011). Em vista disso, a produção de plástico aumentou muito nas últimas décadas, atingindo em 2021 uma produção global de 390,7 milhões de toneladas, sendo que 44% do total produzido foi destinado à produção de embalagens (PLASTICS EUROPE, 2022).

Embora a maioria dos materiais plásticos sejam recicláveis, devido à má gestão de resíduos sólidos, muitos não passam por esse processo e nem recebem o descarte adequado, sendo lançados diretamente no ambiente, em locais como terrenos baldios e cursos d'água. Em consequência, os plásticos se tornaram onipresentes no ambiente e constituem uma grande fonte de preocupação, uma vez que demoram centenas de anos para se degradar e podem se transformar em partículas menores, os microplásticos (MPs) (ANDRADY, 2011) cujos impactos nos ciclos de vida de diversos organismos tem gerado preocupações.

Além disso, o uso de polímeros para fabricação de materiais têxteis sintéticos, tais como o poliéster e poliamida, também contribui para o lançamento de micropartículas (microfibras) no ambiente, geradas principalmente a partir da lavagem de roupas e frequentemente presentes nos esgotos domésticos (BROWNE et al., 2011). Tais partículas permanecerão por centenas de anos no ambiente ou serão introduzidas na cadeia trófica e podem provocar efeitos à saúde humana e animal, devido à absorção de poluentes tóxicos ou desenvolvimento de microrganismos em sua superfície (ANDRADY, 2011; GESAMP, 2015; GONG; XIE, 2020).

Apesar da onipresença dos MPs, a maioria dos estudos se concentram no ambiente marinho, sendo mais recentes os estudos analisando a ocorrência de MPs em águas superficiais (LI et al., 2018; LI et al., 2020; MENG et al., 2020). O escoamento a partir de rios, lagos e outros ambientes aquáticos continentais constitui uma importante fonte de lançamento de plásticos no oceano (LEBRETON et al., 2017). Além do mais, estações de tratamento de esgotos domésticos e industriais também representam uma importante fonte de lançamento de MPs,

uma vez que recebem grande aporte de partículas e fibras presentes em produtos de cuidados pessoais, tecidos sintéticos e outros produtos industriais (MURPHY et al., 2016). Portanto, estudos em efluentes e ambientes aquáticos continentais também são importantes para avaliar a ocorrência e a dinâmica dos MPs no ambiente.

Embora exista um esforço da comunidade científica para estudar os MPs, ainda há grande variabilidade nos métodos de coleta, extração e identificação de MPs, o que resulta na falta de padronização das técnicas utilizadas (FRIAS; NASH, 2019; SUN et al., 2019). Amostras com elevada concentração de matéria orgânica, como esgoto e lodo demandam a utilização de métodos de digestão da matéria orgânica, como a digestão química ou enzimática. Vários reagentes, como o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e ácido clorídrico (HCl) já foram analisados na etapa de digestão química, porém ácidos e bases fortes, como HCl, NaOH e KOH causam alterações na estrutura química de alguns polímeros, tornando-os inadequados para as análises (COLE et al., 2014; HURLEY et al., 2018).

A digestão com peróxido de hidrogênio tem sido o método mais utilizado nos estudos de identificação de MPs, muitas vezes em conjunto com um reagente de Fe (II), chamado de reagente Fenton. Tagg et al. (2015) e Hurley et al. (2018) verificaram que o uso do reagente Fenton melhora a eficiência da digestão com  $H_2O_2$ , enquanto Bretas Alvim et al. (2020) obtiveram uma remoção de sólidos suspensos totais (SST) inferior a 40%, uma eficiência considerada baixa para a remoção desses sólidos em efluentes. Desta forma, percebe-se que ainda há necessidade de avaliar a eficiência desses métodos de digestão química e sua influência nas características dos polímeros presentes nas amostras.

Diante deste cenário, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os protocolos de digestão química com  $H_2O_2$  e reagente Fenton, em termos de eficiência de remoção de matéria orgânica, recuperação de partículas e seus efeitos nos microplásticos. Ademais, visando ampliar os resultados obtidos por Castro (2019), que realizou um estudo sobre MPs no Ribeirão São Bartolomeu (RSB), também foi realizada a caracterização de MPs no ribeirão em dois locais diferentes, de modo a verificar a interferência da urbanização e o impacto do lançamento de esgotos *in natura* na concentração e caracterização de MPs.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar protocolos de digestão química com peróxido de hidrogênio e Fe (II) e realizar a caracterização de microplásticos no Ribeirão São Bartolomeu.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Verificar o efeito da digestão com peróxido de hidrogênio e Fe (II) sobre as características físicas e químicas dos MPs.

Verificar a eficiência da digestão química na remoção de matéria orgânica e recuperação de MPs em amostras de esgoto;

Avaliar a ocorrência de MPs no Ribeirão São Bartolomeu.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Polímeros

Os plásticos são polímeros<sup>1</sup> que podem ser aquecidos e resfriados de forma reversível, podendo se tornar moldáveis quando submetidos à ação de calor ou pressão, de forma isolada ou conjunta (MANO; MENDES, 2004). Suas características, como leveza, versatilidade, transparência, resistência e baixos custos de produção, fazem com que sejam amplamente utilizados (ANDRADY, 2011). O uso como embalagens, carcaças de eletrodomésticos, materiais hospitalares, componentes de automóveis, fibras têxteis, etc., são alguns exemplos de aplicação (MANO, 2000). Outros exemplos são apresentados na Tabela 1, sendo alguns polímeros, como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (cloreto de vinila) (PVC), amplamente utilizados na fabricação de embalagens (ANDRADY, 2011).

Os polímeros também são amplamente utilizados na indústria têxtil para fabricação de tecidos sintéticos. Segundo Barbosa et al. (2004), o poliéster, o náilon (poliamidas 6 e 6,6), o acrílico e os elastanos constituem as principais fibras sintéticas de interesse no setor têxtil, sendo o poliéster a fibra sintética mais consumida. O Quadro 1 apresenta as principais aplicações dessas fibras no setor têxtil.

---

<sup>1</sup> Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de ligações covalentes entre moléculas menores, denominadas monômeros, e apresentam características como cadeias longas e alto peso molecular (MANO; MENDES, 2004).

Tabela 1 – Principais plásticos e aplicações

Plástico	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Exemplos de aplicações
Polipropileno (PP)	0,90	Carcasas de eletrodomésticos, fitas para lacre de embalagens, brinquedos, material hospitalar.
Poliétileno de baixa densidade (PEBD)	0,92 – 0,94	Sacos plásticos, embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos, brinquedos.
Poliétileno de alta densidade (PEAD)	0,94 – 0,97	Material hospitalar, fitas para lacres de embalagens, bombonas.
Poliestireno (PS)	1,05 – 1,06	Utensílios domésticos rígidos, embalagens rígidas para cosméticos, embalagem de equipamentos.
Poli (tereftalato de etileno) (PET)	1,33 – 1,45	Embalagens de alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos, fibras têxteis, garrafas de refrigerantes e outras bebidas, componentes de automóveis.
Poli (cloreto de vinila) (PVC)	1,39	Revestimento de fios e cabos elétricos, tubulações para água e esgoto, embalagens rígidas para bebidas e alimentos, bolsas.

Fonte: MANO, 2000.

Quadro 1 – Principais aplicações das fibras sintéticas plásticas no setor têxtil

Fibra	Aplicações
Poliéster	Tecidos, artigos de confecção, edredons, enchimento de agasalhos etc.
Náilon e Elastano	Tecido de malha, moda íntima, artigos esportivos etc.
Acrílico	Agasalhos, meias, gorros, cobertores etc.

Fonte: BARBOSA et al., 2004.

### 3.2. A indústria do plástico no Brasil

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2021 foram produzidas 7,1 milhões de toneladas de transformados plásticos

no Brasil, e consumidos<sup>2</sup> 7,6 milhões de toneladas (ABIPLAST, 2022). A principal resina consumida foi o PP (20,1 %), seguida do PVC (14,9 %), PEAD (12,5 %), PEBDL (Polietileno de baixa densidade linear) (12,3%) e plásticos reciclados (11,5%), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Consumo de resinas plásticas no Brasil em 2021

<b>Resina</b>	<b>Consumo aparente<sup>2</sup> (%)</b>
PP	20,1
PVC	14,9
PEAD	12,5
PEBDL	12,3
Plásticos reciclados (PET, PP, PEAD, PVC, EPS, PS/XPS e PEBDL) <sup>a</sup>	11,5
PET	8,5
PEBD	8,0
PS	7,5
EPS	2,4

a: Os dados de consumo de plásticos reciclados são do ano de 2020, e o restante de 2021.

A ABIPLAST (2022) também apresenta dados de consumo dos transformados plásticos em termos do seu ciclo de vida<sup>3</sup>. Em 2019, 41,5 % dos transformados plásticos consumidos foram plásticos de ciclo de vida longo (acima de 5 anos), sendo o setor da construção civil o maior consumidor (23,9 %). Plásticos com ciclo de vida médio (entre 1 e 5 anos) tiveram um consumo de 18,9 %, em que o setor de artigos de comércio em atacado e varejo foi o maior consumidor (8,1 %), e os plásticos com ciclo de vida curto (até 1 ano) apresentaram um consumo de 39,6 %. O maior consumidor dos plásticos de vida curta foi o setor de alimentos, com um consumo de 21,6 %. A Tabela 3 apresenta os dados completos de consumo.

<sup>2</sup> O consumo aparente corresponde à Produção + Importação – Exportação

<sup>3</sup> Tempo de vida de um produto, desde sua fabricação até a destinação final

Tabela 3 – Consumo de transformados plásticos no Brasil, em 2019, em termos do ciclo de vida

<b>Setor</b>	<b>Consumo aparente (%)</b>
Ciclo longo de vida (41,5 %)	
Construção civil	23,9
Automóveis e autopeças	8,1
Máquinas e equipamentos	4,8
Móveis	4,3
Equipamentos de transporte	0,4
Ciclo médio de vida (18,9 %)	
Artigos de comércio em atacado e varejo	9,1
Produtos de metal	5,1
Agricultura	3,1
Eletrônico	1,7
Têxteis e vestuário	0,8
Ciclo curto de vida (36,6 %)	
Alimentos	21,6
Bebidas	5,7
Perfumaria, higiene e limpeza	3,0
Químicos	2,7
Papel, celulose e impressão	2,6
Descartáveis	2,5
Farmacêutico	0,8
Outros	0,7

Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2022.

### 3.3. A indústria das fibras sintéticas no Brasil

Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas (ABRAFAS), em 2021 foram produzidas 243.882 toneladas de fibras sintéticas (fibras de náilon, poliéster e elastômeros) no Brasil. Neste mesmo ano, foram consumidas<sup>4</sup> 761.378 toneladas de fibras sintéticas (náilon, poliéster, elastômeros e acrílico). A principal fibra produzida e consumida foi o poliéster, representando cerca de 82 % do consumo total de fibras (ABRAFAS, 2021).

<sup>4</sup> Consumo aparente

Um resumo dos principais dados de produção e consumo das fibras sintéticas é apresentado na Tabela 4. Destaca-se que 79,6 % das fibras de náilon e 57,6 % das fibras de poliéster consumidas foram filamentos têxteis.

Tabela 4 – Consumo de fibras sintéticas no Brasil no ano de 2021

Fibra sintética	Produção		Consumo aparente	
	t/ano	%	t/ano	%
<b>Náilon</b>	38.611	15,8	98.951	13,0
Filamento têxtil	24.902	64,5	78.793	79,6
Filamento industrial	13.709	35,5	20.158	20,4
<b>Elastômeros (filamento)</b>	27.000	11,1	28.151	3,7
<b>Poliéster</b>	178.271	73,1	624.695	82,0
Filamento têxtil	83.417	46,8	359.732	57,6
Filamento industrial	6.900	3,9	47.475	7,6
Fibra cortada	87.954	49,3	217.488	34,8
<b>Acrílico (fibra)</b>	0	0,0	9.581	1,3
<b>Total</b>	243.882	100,0	761.378	100,0

Fonte: Adaptado de ABRAFAS, 2021.

### 3.4. Microplásticos

O termo microplástico – MP – foi utilizado pela primeira vez por Thompson e colaboradores, em 2004, para descrever partículas plásticas encontradas em sedimentos e na coluna d'água na Europa (THOMPSON, 2015). Os MPs são partículas plásticas que apresentam diâmetro inferior a 5 mm, conforme definido no Workshop Internacional de Microplásticos, sediado em 2008 pela agência de Administração Oceânica e Atmosférica dos EUA (NOAA) (ARTHUR et al., 2009). Esse limite superior também foi adotado pela União Europeia (THOMPSON, 2015), e o termo microplástico tem sido amplamente utilizado pela comunidade científica para descrever as partículas plásticas encontradas em ambientes marinhos, de água doce, e nos organismos.

Porém, a definição de um limite de tamanho inferior para os MPs não ficou clara (ARTHUR et al., 2009; THOMPSON, 2015), e se tornou comum o uso da menor abertura da malha ou peneira utilizada nos estudos de quantificação e

caracterização de MPs (HIDALGO-RUZ et al., 2012) para “referenciar” esse limite. Porém, o uso destes limites é questionado por Thompson (2015) e, visto que não há uma padronização nos métodos de coleta e caracterização de MPs, existe grande variabilidade entre as classes de tamanho descritas na literatura. Nos estudos mais recentes, observa-se uma tendência à utilização do limite inferior de 1  $\mu\text{m}$  para os microplásticos, e o termo nanoplásticos para as partículas com tamanho  $<1 \mu\text{m}$  (KUKKOLA et al., 2021).

Frias e Nash (2019) propuseram a seguinte definição para os MPs: “microplásticos são qualquer partícula sólida sintética ou matriz polimérica, com formato regular ou irregular e com tamanho variando de 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm, de origem de fabricação primária ou secundária, que são insolúveis na água” (FRIAS; NASH, 2019). Para os nanoplásticos, uma definição é proposta por Gigault et al. (2018): “os nanoplásticos apresentam propriedades coloidais em sistema aquoso com tamanhos que variam de 1 nm a 1  $\mu\text{m}$  e resultam da degradação de objetos plásticos industriais” (GIGAULT et al., 2018).

Os MPs podem ser de origem primária ou secundária. As partículas primárias são aquelas produzidas em tamanhos microscópicos e utilizadas como micropartículas em produtos como cosméticos e abrasivos. Plásticos virgens como pellets geralmente também são incluídos nessa categoria. As partículas secundárias são originadas a partir da degradação de resíduos plásticos maiores descartados no ambiente (ARTHUR et al., 2009; COLE et al., 2011). Quando descartados no ambiente, os plásticos são expostos a diversos agentes ambientais, como a radiação solar e altas temperaturas, que são responsáveis pela quebra e decomposição dos plásticos em partículas de diâmetros cada vez menores (ANDRADY, 2011).

#### 3.4.1. Impactos ambientais dos microplásticos

Quando presentes no ambiente, os MPs podem ser ingeridos por organismos em diversos níveis da cadeia trófica, a exemplo de mamíferos, peixes, aves e vários invertebrados, como os mexilhões e zooplâncton. A ingestão pelos organismos pode acarretar na transferência dos MPs por meio da cadeia alimentar, com risco de biomagnificação nos níveis mais elevados (GESAMP, 2015, KRAUSE et al., 2021). Essa ingestão também pode causar o bloqueio do trato

gastrointestinal dos animais, impedindo sua alimentação. Em alguns casos, a ingestão de MPs não é letal, mas pode limitar a ingestão de alimentos e provocar danos ao corpo dos animais (KÜHN et al., 2015).

Os microplásticos podem conter aditivos tóxicos, adicionados no processo de fabricação, ou monômeros residuais da fabricação, como o bisfenol A (BPA) e intermediários tóxicos provenientes da degradação parcial do plástico, como o estireno e outros compostos aromáticos. Eles também são capazes de absorver e concentrar diversos poluentes presentes no ambiente, como os poluentes orgânicos persistentes (POPs) e os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCP, do inglês *Pharmaceuticals and Personal Care Products*) (ANDRADY, 2011; BARUAH et al., 2022; GONG; XIE, 2020).

Quando ingeridos pela microbiota, estes compostos podem se tornar biodisponíveis e serem liberados no organismo, resultando em efeitos tóxicos nos mesmos (ANDRADY, 2011). Alguns dos potenciais efeitos tóxicos causados pelos MPs incluem danos físicos e químicos aos organismos, tais como estresse oxidativo, inflamações e danos metabólicos (WANG et al., 2021). Os MPs também podem constituir um ambiente para o desenvolvimento de microrganismos, como bactérias, vírus e algas (GONG; XIE, 2020).

#### 3.4.2. Identificação de microplásticos

O Quadro 2 apresenta um resumo dos principais métodos utilizados nas etapas de coleta, pré-tratamento e caracterização (quantificação e identificação) de microplásticos em amostras marinhas, de água doce e estações de tratamento de efluentes. A falta de padronização desses métodos dificulta a comparação dos resultados obtidos nos diferentes estudos (LI et al., 2018; YAO et al., 2020).

Quadro 2 - Etapas e técnicas de identificação de MPs em amostras de água e águas residuárias

AMOSTRA		COLETA	PRÉ-TRATAMENTO	CARACTERIZAÇÃO
Marinha (praias e oceanos)	Água	Rede de plâncton Rede de arrasto Peneira de aço	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Estereomicroscópio; Microscópio de dissecação Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) FTIR – Reflexão Total Atenuada Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
	Sedimento	Colher de aço inoxidável Espátulas	NaCl; CaCl <sub>2</sub> ; NaI H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Análise composição C:H:N Microscópio de dissecação Espectroscopia Raman; FTIR
Água doce (rios, lagos e reservatórios)	Água	Rede de plâncton Rede de arrasto Bomba; Peneiras de aço	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Enzimas	Microscópio; μ-Raman, μ-FTIR, MEV MEV-Espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS)
	Sedimento	Colher de aço inoxidável Espátulas; Pás	NaCl; KHCO <sub>2</sub> ; ZnCl <sub>2</sub>	SEM, SEM/EDS Raman, μ-FTIR
Estações de tratamento de efluentes	Efluente	Container Amostrador automático Bomba Peneira de aço Rede de plâncton Filtro de fibra de vidro	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fenton NaClO Enzimas Alcalino Ácido	Microscópio MEV, MEV/EDS μ-FTIR, FTIR Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa Cromatografia líquida
	Lodo	Container Filtro de fibra de vidro	NaCl; NaI; ZnCl <sub>2</sub>	

### 3.4.2.1. Métodos de coleta

Os métodos utilizados para a amostragem de águas superficiais e sedimentos são comumente classificados em amostragem com volume reduzido, amostragem em massa e amostragem seletiva. No primeiro caso, o volume das amostras é reduzido durante a amostragem, enquanto na amostragem em massa todo o volume é mantido. A amostragem seletiva consiste na amostragem através da seleção visual, sendo adequada para amostras de sedimentos (HIDALGO-RUZ et al., 2012).

A redução de volume geralmente é feita com o uso de redes de arrasto e redes de plâncton para amostras de águas superficiais (LI et al., 2018). Esse método permite a amostragem de grandes volumes de águas, mas os microplásticos retidos são limitados pela abertura da malha utilizada. Além disso, peneiras também são utilizadas com essa finalidade (MENG et al., 2020).

Os tamanhos de malha comumente utilizadas para amostras de água superficial são 300  $\mu\text{m}$  (KAY et al., 2018; LIMA et al., 2014; MANI et al., 2015; SIGHICELLI et al., 2018), 330  $\mu\text{m}$  (DRIS et al., 2015) e 333  $\mu\text{m}$  (ANDERSON et al., 2017; BALDWIN et al., 2016; SU et al., 2016). Segundo Li et al. (2018), o uso de outros tamanhos de malha resultou em grandes diferenças na abundância de microplásticos coletados.

Nos estudos em estações de tratamento de efluentes, de acordo com Sun et al. (2019), os principais métodos de coleta aplicados tem sido os containers, amostradores automáticos, filtração em superfície, bombeamento e filtração separados. Segundo os autores, o bombeamento e filtração separados possibilitam amostragens de maiores volumes, enquanto o uso de container e amostradores automáticos é limitado a pequenos volumes, sendo mais indicado para amostras com alta concentração de matéria orgânica e sólidos, como é o caso das águas residuárias afluentes às estações de tratamento.

As amostras de efluentes coletadas geralmente passam por um processo de filtração que pode ser feito com peneiras de aço inoxidável ou filtros. Foi relatado o uso de malhas variando entre 10  $\mu\text{m}$  (SIMON et al., 2018), 20  $\mu\text{m}$  (CARR et al., 2016; MICHIELSSEN et al., 2016), 65  $\mu\text{m}$  (MURPHY et al., 2016), 125  $\mu\text{m}$  (MASON et al., 2016) e 250  $\mu\text{m}$  (LARES et al., 2018) e filtros com poros de 0,7  $\mu\text{m}$  (LESLIE et al., 2017), 10  $\mu\text{m}$  (MINTENIG et al., 2017) e 20  $\mu\text{m}$  (TALVITIE et al., 2017a, 2017b). As malhas e poros relatados aqui foram as menores aberturas utilizadas nos estudos.

### 3.4.2.2. Pré-tratamento das amostras

As amostras utilizadas para a identificação de microplásticos geralmente apresentam material orgânico e sólidos inorgânicos, que podem interferir na caracterização dos microplásticos. Portanto, torna-se necessária uma etapa de pré-tratamento, para promover a separação e extração dos microplásticos (GONG; XIE, 2020).

O pré-tratamento inclui a separação por densidade, sendo mais aplicada em amostras de sedimentos; filtração com o uso de peneiras e/ou filtros para separar as partículas da matriz aquosa e; purificação das amostras para remoção da matéria orgânica, com a utilização de produtos como o  $H_2O_2$ , NaClO, reagente Fenton, digestão com solução ácida ou alcalina e digestão enzimática (GONG; XIE, 2020; SUN et al., 2019).

A oxidação com  $H_2O_2$  tem sido amplamente utilizada para a purificação em diversos tipos de amostras, como amostras de água e sedimentos marinhos, água doce e efluentes (SUN et al., 2019). O uso de soluções ácidas ou alcalinas fortes, como o hidróxido de sódio e os ácidos sulfúrico e nítrico, pode danificar alguns polímeros, como o poliestireno e a poliamida, o que limita sua aplicação (CLAESSENS et al., 2013; COLE et al., 2014).

O reagente Fenton utiliza  $H_2O_2$  e um catalisador de Ferro (II) para a degradação da matéria orgânica, de forma a acelerar o processo de digestão, diminuindo as etapas necessárias ao processamento, porém sem danificar as partículas analisadas (TAGG et al., 2017).

A digestão enzimática também é um método relatado na literatura, em amostras de água do mar ricas em biota (COLE et al., 2014; KARLSSON et al., 2017; LÖDER et al., 2015), e em águas residuárias (MINTENIG et al., 2017). No entanto, embora o método seja considerado adequado para a recuperação de microplásticos sem danificar os polímeros, é um método demorado e mais oneroso (MINTENIG et al., 2017).

A separação por densidade se baseia na diferença de densidade entre os polímeros e as partículas que possuem maior densidade, como areia e sedimentos. Geralmente é realizada com uma solução salina, sendo o NaCl saturado o mais utilizado (MENG et al., 2020). Outros sais utilizados são o  $ZnCl_2$ ,  $KHCO_3$ ,  $CaCl_2$  e NaI

(CLAESSENS et al., 2013; HORTON et al., 2017; NUELLE et al., 2014; STOLTE et al., 2015; ZHANG et al., 2016). Após agitação da amostra com o sal, os polímeros de menor densidade flutuam, permitindo sua extração no sobrenadante, enquanto as partículas de maior densidade acumulam no fundo (ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2015). Dada a limitação do NaCl quanto à extração de polímeros de maior densidade, como o PVC e PET, alguns estudos realizam o processo em duas etapas, com o NaCl para fluidização e posteriormente o NaI para flotação, permitindo a extração de polímeros de maior densidade (CLAESSENS et al., 2013; NUELLE et al., 2014).

#### 3.4.2.3. Quantificação e identificação de microplásticos

A identificação dos microplásticos é geralmente feita por meio de sua caracterização física e química. A caracterização física é feita por meio da identificação visual a olho nu e com auxílio de microscópio e descreve as partículas em relação às suas características físicas, como a forma, tamanho e cor. A identificação de partículas maiores pode ser feita a olho nu, porém a observação de partículas menores exige o uso de microscopia, sendo o estereomicroscópio o mais utilizado para esse fim (LI et al., 2018; MENG et al., 2020; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2015; SUN et al., 2019).

Segundo Frias e Nash (2019), não há uma padronização sobre essa classificação, portanto várias formas e classes de tamanhos têm sido relatadas na literatura, o que pode dificultar a comparação entre alguns resultados. Visando facilitar a comparação entre os resultados dos estudos, os autores sugerem o uso de três classes de tamanhos:  $1 \leq 100 \mu\text{m}$ ,  $100 \leq 350 \mu\text{m}$  e  $350 \mu\text{m} \leq 5 \text{mm}$ .

Além das características mencionadas, alguns estudos avaliam também a morfologia e a constituição da superfície das partículas, sendo essa análise realizada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ou MEV com espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (MEV-EDS) (ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2015).

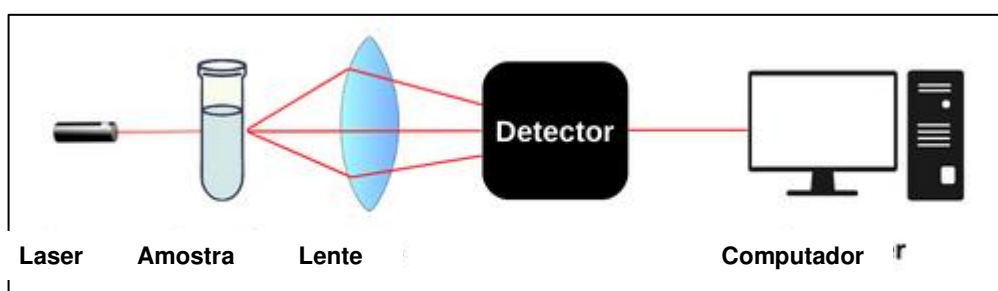
#### 3.4.2.4. Caracterização química de microplásticos

A caracterização química visa identificar os polímeros ou outros materiais que compõem as partículas identificadas, tendo em vista que a identificação visual é influenciada pelo operador, apresenta limitação com relação às dimensões das partículas e pode sofrer interferência de componentes orgânicos e inorgânicos presentes nas amostras. Portanto, essa caracterização permite obter informações mais precisas sobre as partículas mapeadas nas amostras, e diferenciar entre os plásticos e as partículas naturais (LENZ et al., 2015; LI et al., 2018; MENG et al., 2020; SUN et al., 2019).

Essa caracterização tem sido feita, principalmente, com os métodos de espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman, pois consistem em métodos não-destrutivos, com necessidade de pouca preparação das amostras e quantidades pequenas (NAVA et al., 2021). Ambos os métodos medem as vibrações das moléculas por meio da interação da luz (visível ou não) com o material, tendo como resultado espectros que fornecem uma impressão digital característica de cada material (ANGER et al., 2018; NOMOTO, 2021). O que difere os dois métodos é o modo como a energia é transferida do fóton para a molécula: enquanto a espectroscopia no infravermelho mede os estados vibracionais por meio da absorção da energia, no Raman esses são medidos por meio do espalhamento da luz (LARKIN, 2011). A partir disso, é possível realizar a identificação dos materiais por meio da comparação dos espectros obtidos com bases de dados de espectros típicos.

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz, e mede a energia da radiação espalhada por cada material ao interagir com a luz (NOMOTO, 2021). A figura 1 apresenta um esquema simplificado de sua instrumentação. A excitação das moléculas da amostra ocorre pela incidência de um laser monocromático no material de interesse. Ao interagir com a amostra, a luz espalhada inelástica é separada por um filtro e medida por um detector no espectrômetro Raman. Como resultado, são obtidos os espectros Raman, assinaturas características de cada material.

Figura 1 – Esquema simplificado da instrumentação na espectroscopia Raman



Fonte: <https://www.sciencedoze.com/2022/10/raman-spectroscopy-principle.html>

Como os métodos Raman e infravermelho se baseiam em princípios físicos distintos, os resultados de uma técnica podem ser diferentes da outra o que pode trazer vantagens em algumas situações e limitações em outras. Uma das limitações da espectroscopia no infravermelho é o limite de difração que limita a medição das partículas com dimensões menores que 10  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, ao utilizar luz visível, a espectroscopia Raman permite a identificação de partículas menores, o que possibilita a identificação de um número maior de partículas, quando comparado ao FTIR (FENG et al., 2023). No entanto uma grande limitação da espectroscopia Raman no visível é a medição de materiais que apresentam forte fluorescência, o que exige que as medidas sejam realizadas em infravermelho próximo ou em comprimentos de onda diversificados. Os métodos podem ser considerados complementares, tendo em vista que ambos apresentam vantagens e limitações em sua aplicação, conforme resumido no Quadro 3.

Quadro 3 – Vantagens e limitações dos principais métodos utilizados para caracterização química de MPs

Método	Vantagens	Limitações
FTIR	<p>Permite identificação rápida e precisa dos polímeros com tamanhos &gt; 300 µm.</p> <p>µ-FTIR permite análise de partículas &gt; 10 - 20 µm.</p>	<p>Adequado para partículas com tamanhos &gt; 10 - 20 µm.</p> <p>Análise afetada pela umidade das amostras.</p> <p>Partículas escuras são de difícil detecção.</p> <p>Picos espectrais de referência baseados em amostras ideais.</p>
Raman	<p>Permite detectar partículas de tamanhos entre 1 – 20 µm com alta resolução espacial.</p> <p>Fornece detecção precisa dos polímeros.</p>	<p>Amostras fluorescentes tem sua detecção limitada pela intensidade da fluorescência.</p> <p>Demanda parâmetros de aquisição Raman adequados.</p>

Fonte: GONG; XIE, 2020; SUN et al., 2019; YAO et al., 2020.

### 3.4.3. Ocorrência de microplásticos em águas superficiais

Os estudos de avaliação da ocorrência de MPs se concentram principalmente em ambientes marinhos, sendo que os estudos em águas superficiais são mais recentes e apresentam menor extensão quando comparados ao ambiente marinho ( LI et al., 2018; LI et al., 2020; MENG et al., 2020). O Apêndice A apresenta resultados obtidos em alguns estudos que avaliaram a ocorrência de MPs em águas superficiais e sedimentos em diversos países. A partir destes estudos, pode-se notar a variabilidade na classificação dos MPs utilizada por diferentes pesquisadores (diferentes formas e classes de tamanho).

Alguns estudos apresentados reportaram os resultados em número de partículas por área, com resultados encontrados entre 4.000 p/km<sup>2</sup>, nos lagos subalpinos italianos (SIGHICELLI et al., 2018), até valores mais elevados, com valores máximos

reportados de 3.900.000 no Rio Reno, Europa (MANI et al., 2015), e 6.800.000 no Lago Taihu, China (SU et al., 2016).

Dentre os demais estudos de águas superficiais, nota-se grande variabilidade nas concentrações de partículas. Um estudo realizado em alguns tributários dos Grandes Lagos, EUA encontrou concentrações médias e máximas de 4,2 e 32 p/m<sup>3</sup>, respectivamente (BALDWIN et al., 2016). Já um estudo realizado no Rio Hudson obteve a concentração de 980 microfibras/m<sup>3</sup>, e 800 microfibras de plásticos/m<sup>3</sup> (MILLER et al., 2017). Resultados de pesquisas em águas superficiais chinesas apresentaram concentrações de partículas mais elevadas, com valores mínimos e máximos nas faixas de 1.500 - 3.400 e 8.900 - 25.800, em estudos realizados no Lago Taihu (SU et al., 2016), Rio Yang-Tze (DI; WANG, 2018) e nas águas urbanas de Wuhan (WANG et al., 2017b.). Um estudo realizado nos Canais de Amsterdã, Holanda, reportou resultados ainda mais elevados, com concentração média de partículas de 100.000 e concentração máxima de 187.000 partículas/m<sup>3</sup> (LESLIE et al., 2017).

Cabe ressaltar que em alguns estudos foi realizada apenas a inspeção visual das partículas, sem a posterior identificação química, o que pode causar viés nos resultados reportados. Além disso, muitos fatores podem influenciar nos resultados obtidos, como os equipamentos e métodos de coleta, condições de coleta (número de amostras, volume coletado, número de locais etc.), nível de urbanização do local, entre outros.

Embora ainda existam menos estudos de ocorrência de MPs no Brasil, o Apêndice B apresenta alguns estudos para estuários e rios brasileiros. Dentre estes, alguns analisaram a ocorrência de MPs apenas nos peixes, e não avaliaram os poluentes presentes na água superficial. As concentrações de partículas encontradas em águas superficiais variaram na faixa de 0,2604 a 10,71 p/m<sup>3</sup>, sendo o maior valor encontrado nas águas da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro (OLIVATTO, 2018). Dentre estes estudos, apenas Olivatto (2018) realizou uma etapa de caracterização química das partículas encontradas, enquanto os demais aplicaram apenas a inspeção visual. Por fim, destaca-se o resultado encontrado por Castro (2018), no Ribeirão São Bartolomeu, com uma concentração de partículas de 2.320 p/m<sup>3</sup>.

Em muitos estudos, as fibras foram as formas de partículas predominantes, com percentuais acima de 40% (BALDWIN et al., 2016; SU et al., 2016; WANG et al.; 2017b; DI; WANG, 2018; SILVA-CAVALCANTI et al., 2017). Miller et al. (2017) encon-

traram apenas microfibras nas águas do rio Hudson. Em contraste, no estudo de Sighicelli et al. (2018) 73,7% das partículas foram fragmentos, enquanto fibras não foram reportadas.

#### 3.4.4. Ocorrência de microplásticos em estações de tratamento de efluentes

As estações de tratamento de efluentes também consistem em uma fonte de lançamento de MPs no ambiente. Microesferas contidas em produtos de higiene e cuidado pessoal, como cremes dentais e esfoliantes, fibras de tecidos sintéticos despreendidas durante o processo de lavagem, como o poliéster e poliamida, são alguns dos principais MPs presentes nos efluentes domésticos (MURPHY et al., 2016).

O Apêndice C apresenta estudos realizados em estações de tratamento de efluentes em vários níveis de tratamento, sendo possível observar a variabilidade na concentração de MPs. Para alguns estudos são apresentadas as concentrações em diferentes níveis de tratamento, enquanto outros apresentam apenas a concentração no efluente final. Além disto, alguns estudos realizaram apenas a inspeção visual, o que pode resultar em viés nos resultados, devido à dificuldade de distinção entre algumas partículas naturais e sintéticas, como é o caso das fibras (SUN et al., 2019).

A concentração média de MPs nos estudos apresentou valores entre 500 e 7.216.000 MP/m<sup>3</sup> no afluente, e entre 50 e 54.000 MP/m<sup>3</sup> no efluente. Lares et al. (2018), Leslie et al. (2017) e Mintenig et al. (2017) também avaliaram a concentração de MPs no lodo, com valores entre 650 e 161.000 MP/kg (peso úmido ou seco). Lares et al. (2018) reportaram resultados separados para fibras e partículas, porém outros autores apresentaram a concentração total, incluindo as fibras e demais partículas.

Segundo Sun et al. (2019), a variabilidade nos resultados pode estar relacionada a diversos fatores, como os procedimentos de coleta, pré-tratamento e análise das amostras, a população atendida, as características do sistema de tratamento e dos efluentes tratados, entre outros. Conforme apontado por Frias e Nash (2019) e por Sun et al. (2019), a ausência de padronização dos métodos dificulta a comparação entre os resultados obtidos.

A concentração de MPs apresenta redução significativa após o tratamento nas ETEs, porém esta redução é variável com o processo de tratamento utilizado e as estações ainda constituem uma importante fonte de lançamento de MPs no ambiente, pois tratam grandes volumes de efluentes diariamente (MURPHY et al., 2016; SUN et

al., 2019). Murphy et al. (2016) encontraram uma redução de 98,41% na concentração de MPs, porém, segundo os autores, a estação ainda estaria lançando 65 milhões de MPs diariamente no corpo receptor, contribuindo de forma considerável para a entrada de MPs no ambiente.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Área de estudo

O estudo foi realizado no Ribeirão São Bartolomeu (RSB), localizado no município de Viçosa – MG. O RSB consiste no manancial de abastecimento da Estação de Tratamento de Água que atende ao campus Viçosa (ETA-UFV) e da ETA I, estação operada pelo SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto) para atendimento da população de Viçosa. A captação de água no RSB é realizada na lagoa de captação da UFV (segundo reservatório de acumulação de água) (MAGALHÃES, 2007), sendo este, portanto, um local importante para a avaliação da ocorrência de MPs na água de consumo da população.

Com relação ao tratamento de esgotos, o mesmo ocorre apenas em algumas localidades, com pequenas estações de tratamento que atendem comunidades próximas aos mananciais de abastecimento de água, condomínios e conjuntos habitacionais de população de baixa renda (MESQUITA, 2019). Em vista disso, a maior parte dos esgotos da cidade tem sido lançada sem tratamento no RSB ao longo dos anos (BEZERRA, 2011). Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2021 o serviço de coleta de esgotos atendeu 83% da população de Viçosa, no entanto, apenas 0,71% do esgoto coletado foi tratado (SNIS, 2021). Portanto, a ocorrência de MPs no curso do RSB também foi avaliada, tendo em vista os impactos da urbanização e do lançamento de esgotos no ribeirão.

### 4.2. Planejamento Experimental

Para avaliar a interferência da etapa de remoção da matéria orgânica na caracterização de MPs, dois métodos de digestão química foram estudados, sendo eles: peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e com adição de reagente Fenton ( $H_2O_2 + Fe(II)$ ). Esses métodos foram escolhidos a partir dos principais métodos reportados na literatura (BRETAS ALVIM et al., 2020; HURLEY et al., 2018; NUELLE et al., 2014; TAGG et al., 2015). Portanto, foram aplicadas duas concentrações de  $H_2O_2$ , 30 e 35%, semelhante ao estudo de Bretas Alvim et al. (2020).

O estudo foi realizado em quatro etapas, baseadas na pesquisa de Hurley et al. (2018), sendo elas: 1) efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs;

2) eficiência de remoção da matéria orgânica; 3) eficiência de recuperação dos polímeros e 4) caracterização de MPs em amostras de água superficial. As Figuras 2 a 5 apresentam os fluxogramas com detalhamento de cada etapa.

Figura 2 – Fluxograma da etapa 1, estudo dos efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs

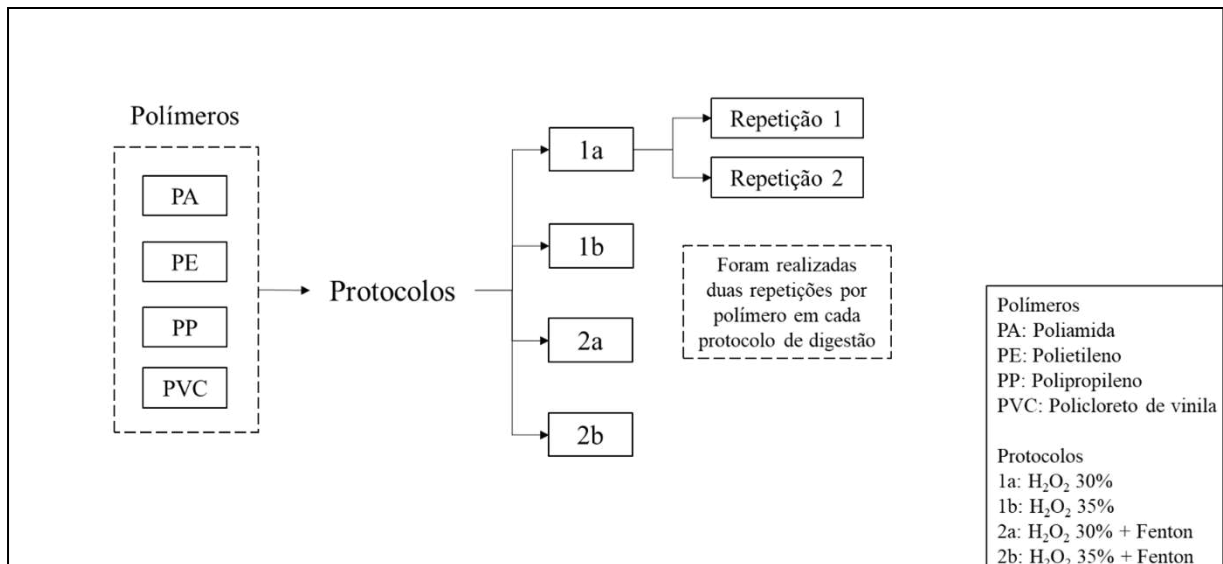


Figura 3 – Fluxograma da etapa 2, eficiência de remoção da matéria orgânica

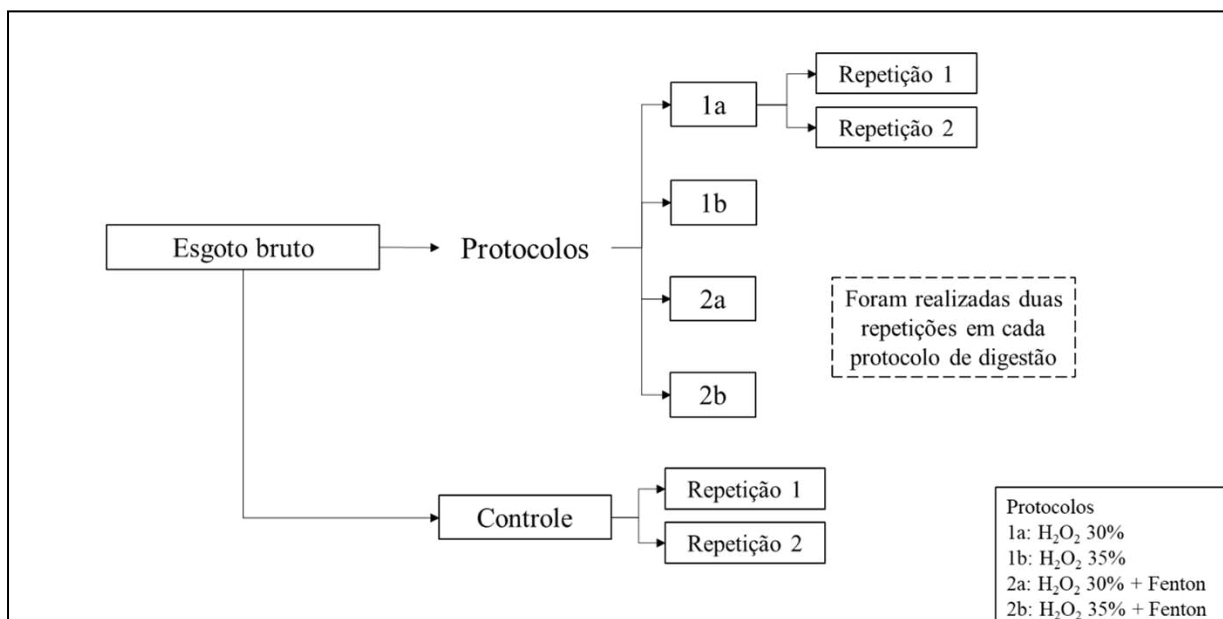


Figura 4 – Fluxograma da etapa 3, eficiência de recuperação dos polímeros

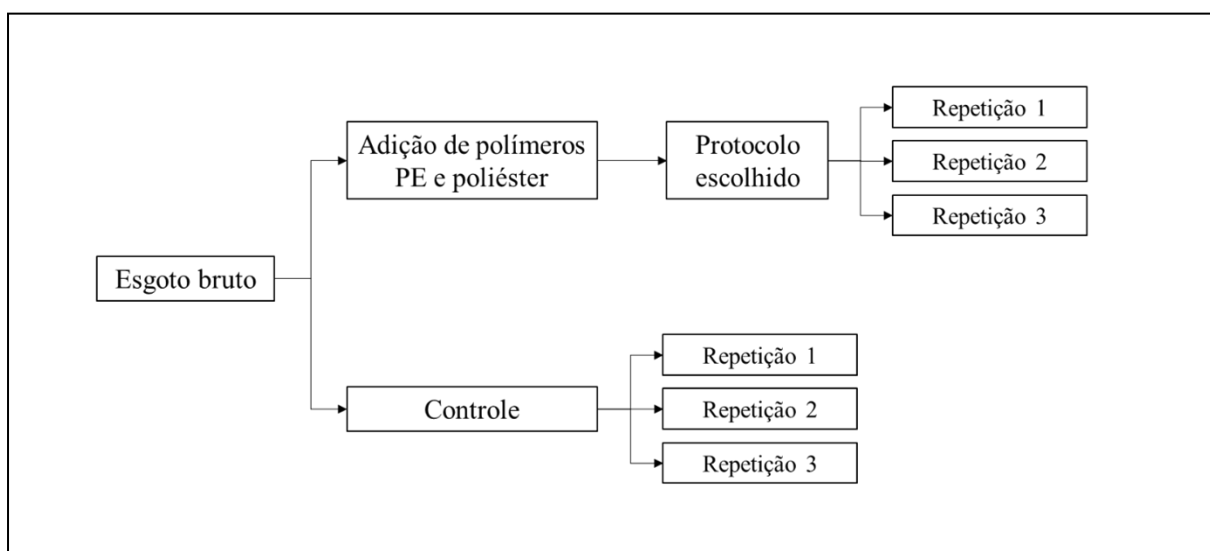
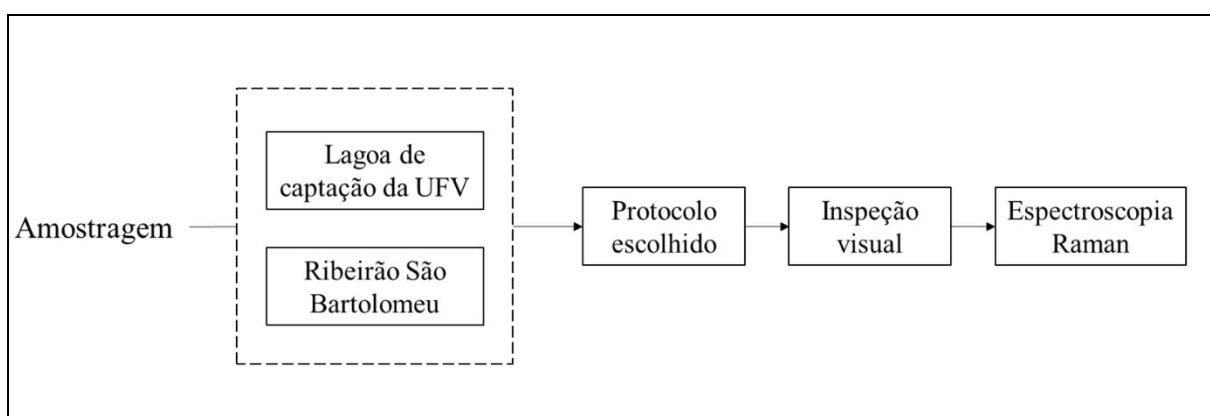


Figura 5 – Fluxograma da etapa 4, caracterização de MPs em amostras de água superficial

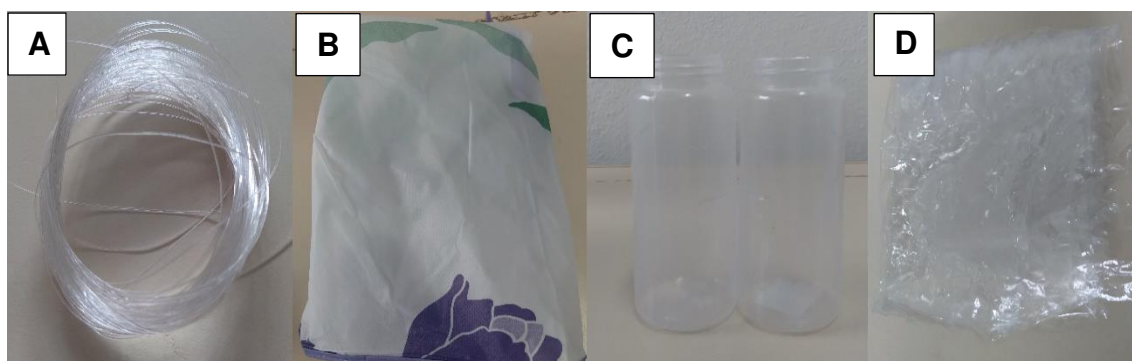


### 4.3. Etapa 1: Efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs

#### 4.3.1. Preparação das amostras

Para a preparação das amostras de microplásticos, foram utilizados os seguintes polímeros: poliamida (PA), polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC). As partículas foram preparadas a partir dos seguintes materiais plásticos: PA - linha de pesca, PE - avental de cozinha, PP - embalagens de ketchup e PVC flexível - embalagem de traveseiro, conforme ilustrado na Figura 6. Para o PE, foram utilizadas apenas as partes brancas do avental.

Figura 6 – Materiais plásticos utilizados para preparação das amostras: A) linha de pesca de poliamida; B) avental de polietileno; C) frascos de polipropileno e D) embalagem de PVC flexível



Fonte: A autora.

Os materiais foram higienizados com álcool 70° INPI e recortados em tamanhos na faixa de 1 a 3 mm com auxílio de tesoura e armazenados em placas de Petri (Figura 7).

Figura 7 – Partículas recortadas de polipropileno e polietileno

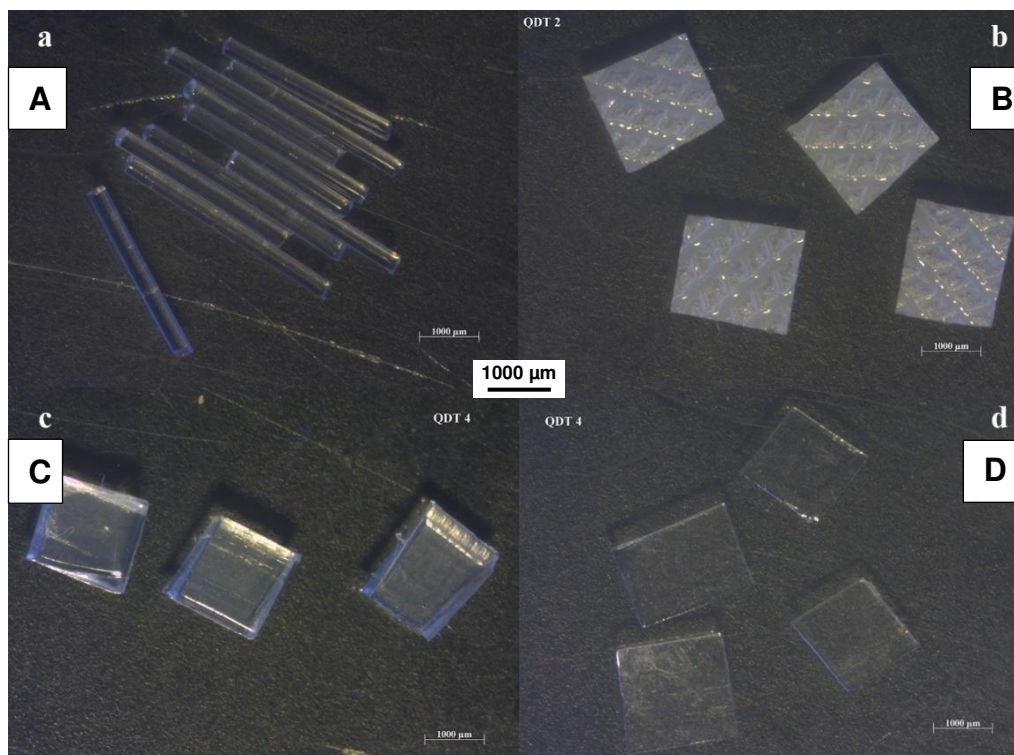


Fonte: A autora.

Em capela de fluxo laminar vertical, foi realizada a seleção de partículas de dimensões similares e preparadas 8 amostras de cada polímero, com 10 partículas em cada amostra. As partículas foram fotografadas e suas dimensões medidas com auxílio de estereomicroscópio com sistema de captura AxioCam ERc 5s1 Zeiss, no Laboratório de Biologia Vegetal, conforme mostrado na Figura 8.

As partículas de PP, PE e PVC foram medidas em dois eixos, X e Y, sendo considerado como eixo X a dimensão maior, enquanto as partículas de PA foram medidas apenas em um eixo, uma vez que o diâmetro era uniforme (0,30 mm).

Figura 8 – Partículas cortadas de (A) poliamida, (B) polietileno, (C) polipropileno e (D) PVC



Fonte: A autora.

Também foram realizadas leituras Raman dos polímeros no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFV com o auxílio do espectrômetro Micro-Raman InVia da Renishaw. Os espectros foram medidos com objetiva de 50x, utilizando um laser de 785 nm com potência abaixo de 2mW para evitar efeitos de aquecimento, tendo sido realizadas 2 a 3 medidas por partícula. Foram gerados os espectros Raman dos polímeros sem receber os tratamentos. Após os tratamentos, foram selecionadas aleatoriamente 3 partículas de cada amostra, às quais foram submetidas à espectroscopia Raman para leitura de seus espectros pós-tratamento.

#### 4.3.2. Protocolos de digestão

Foram executados 4 protocolos de digestão, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  e reagente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe (II)}$ ), conforme descrito, detalhadamente, a seguir:

- i. Protocolo 1a:  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, 60°C, pH natural.
- ii. Protocolo 1b:  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%, 60°C, pH natural.
- iii. Protocolo 2a:  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%/FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, temperatura ambiente e pH 3.
- iv. Protocolo 2b:  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%/FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, temperatura ambiente e pH 3.

##### 4.3.2.1. Digestão com $\text{H}_2\text{O}_2$

Para a realização dos protocolos 1a e 1b, foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em tubos de digestão, e mantido em bloco digestor (Tecnal TE-007MP) até atingir a temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após atingir a temperatura constante, as partículas de MPs foram adicionadas aos tubos e digeridas durante 4 h, dentro de uma capela de exaustão. Os tubos foram cobertos com papel alumínio para evitar contaminação oriundas de partículas no ar.

Após 4 h, os tubos foram retirados do bloco digestor e mantidos na capela de exaustão durante, aproximadamente, 15 minutos para resfriamento das amostras. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas a vácuo com filtro de fibra de vidro Whatman GF/C, de 1,2  $\mu\text{m}$  de abertura. Água destilada foi utilizada para retirar partículas que ficaram retidas nas paredes do conjunto de filtração.

Os filtros foram armazenados em placas de Petri e secos em dessecador por um período mínimo de 48h. Após a secagem, as partículas foram retiradas dos filtros com auxílio de pinça metálica e armazenadas em placas de Petri até serem fotografadas e medidas com a lupa.

##### 4.3.2.2. Digestão com reagente Fenton

O reagente de ferro foi preparado com uma solução de FeSO<sub>4</sub> em uma concentração final de  $20 \text{ g L}^{-1}$  FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O pela adição, em um balão volumétrico, de 5,0 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em 250 mL de água destilada. Devido ao baixo pH (em torno de 2,5) apresentado pela solução, foram adicionadas gotas de NaOH 6 N até atingir pH  $3 \pm 0,1$ .

Para a digestão com Fenton, foram adicionados 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 5 mL da solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em cada amostra de MPs, sendo que a proporção de 1:1 se foi baseada no estudo de Hurley et al. (2018). As amostras foram colocadas no banho-maria com água a temperatura ambiente, e a digestão foi realizada durante 4h dentro da capela de exaustão. Assim como nos protocolos 1a e 1b, as amostras foram cobertas com papel alumínio para evitar contaminação do ambiente.

A temperatura foi medida no início do processo de digestão, quando ocorreu a reação entre o Fe (II) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e monitorada periodicamente, para garantir sua manutenção abaixo de 40 °C. Em caso de aumento excessivo, água fria ou gelo foram adicionados ao banho-maria para estabilizar a temperatura.

Durante a digestão do PVC, uma das repetições sofreu uma reação muito exotérmica, com temperaturas próximas a 50 °C, o que resultou no transbordamento da amostra e perda de partículas de MPs. Em vista disso, os resultados dessa repetição não foram considerados nas análises estatísticas.

#### **4.4. Etapa 2: Remoção de matéria orgânica (SST)**

Para determinar a remoção da matéria orgânica, foram utilizadas amostras de esgoto bruto coletadas na ETE Romão dos Reis, onde é feito o tratamento dos esgotos do bairro Romão dos Reis em Viçosa, com uma vazão de 0,5 L s<sup>-1</sup>. O parâmetro utilizado para monitorar a remoção de material orgânico foi a concentração de sólidos suspensos totais (SST), parâmetro também adotado no estudo de Bretas Alvim et al. (2020).

Os SST do esgoto foram quantificados, em triplicata, seguindo a metodologia do Standard Methods (APHA, 2017), antes de executar os protocolos de digestão. A digestão foi realizada conforme descrito a seguir.

- i. Protocolos 1a e 1b: 50 mL de esgoto bruto foram mantidos em um banho-maria até estabilizar a temperatura de 60 °C $\pm$ 1 °C. Em seguida, foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% ou 35% e a digestão foi executada a 60 °C durante 4h em bloco digestor com controle da temperatura;
- ii. Protocolo 2a e 2b: Foram misturados 50 mL de esgoto bruto, com pH previamente ajustado para 3  $\pm$  0,1, pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol L<sup>-1</sup>, e 5 mL da solução de  $\text{FeSO}_4$ . Em seguida, foram adicionados 5 mL

de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% ou 35% e a digestão foi executada a temperatura ambiente durante 4h em capela de exaustão, com agitação periódica e monitoramento da temperatura para garantir que não excedesse 40 °C, conforme recomendado por Hurley et al. (2018);

- iii. Amostras controle: 2 alíquotas de 50 mL de esgoto bruto foram utilizadas como controles, nos quais foram adicionados 10 mL de água destilada em substituição aos reagentes, e realizados os demais procedimentos descritos anteriormente.

Após a digestão, as amostras foram filtradas em filtro de fibra de vidro Whatman GF/C, 1,2 µm de abertura, secos em estufa a 103 °C até peso constante, e mantidos no dessecador até a pesagem final. Todos os filtros foram pesados previamente para determinação de seu peso seco, e foram novamente pesados após sua secagem em estufa, para determinação do peso com resíduo. Foram realizadas 2 repetições para cada protocolo de digestão e 2 repetições para as amostras controle.

O cálculo da concentração de SST foi realizado a partir da equação 1.

$$\text{SST} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A-B) \cdot 1000}{V} \quad (1)$$

em que:

A = peso do filtro seco com resíduo (mg)

B = peso do filtro seco (mg)

V = volume de amostra (L)

A partir disso, foram determinados os teores de SST nas amostras digeridas com os protocolos e nas amostras controle.

#### **4.5. Etapa 3: Eficiência de recuperação dos polímeros**

Essa etapa foi realizada para determinar a eficiência de recuperação de MPs do protocolo escolhido a partir das etapas 1 e 2. Foram adicionadas às amostras de esgoto bruto partículas com dimensões entre 0,7 e 4 mm dos seguintes plásticos: PE laranja (1,2 – 2 mm); PE roxo (0,7 – 2 mm) e poliéster roxo (2,5 – 4 mm). Assim como na etapa 1, as partículas de PE foram obtidas a partir de embalagens plásticas (PE laranja - embalagem de xampu e PE roxo – partes roxas do avental de cozinha usado

na etapa 1), enquanto as fibras de poliéster foram preparadas a partir de linha de poliéster para costura.

30 partículas de cada polímero (10 para cada repetição), com dimensões similares, foram adicionadas às amostras de esgoto e submetidas à digestão com o protocolo escolhido. Também foram feitas três repetições de amostras sem a adição dos polímeros, para verificação da existência prévia de MPs no esgoto (amostras controle).

Segue uma descrição detalhada dos procedimentos realizados:

- i. Amostras com adição de polímeros: 50 mL de esgoto bruto foram mantidos em bloco digestor até estabilizar à temperatura de  $60 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, foram adicionadas as partículas de plásticos e 10 mL do  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. A digestão foi executada a  $60 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4h em bloco digestor para controle da temperatura.
- ii. Amostras controle: Foram realizados os mesmos procedimentos descritos no item i, exceto pela adição das partículas de plásticos.

Após a digestão, as amostras foram filtradas a vácuo em filtros de fibra de vidro Whatman GF/C,  $1,2 \text{ } \mu\text{m}$  de abertura, e secas em dessecador. Todas as amostras foram fotografadas com o esteromicroscópio, sendo realizada a contagem das partículas recuperadas para determinação da eficiência.

O cálculo da eficiência de recuperação foi realizado conforme a equação 2.

$$E (\%) = \frac{MP_f}{MP_i} * 100 \quad (2)$$

em que:

E (%) = eficiência de recuperação de MPs

$MP_i$  = número inicial de partículas de MPs

$MP_f$  = número final de partículas de MPs

## 4.6. Etapa 4: Caracterização de MPs em amostras de água superficial

### 4.6.1. Pontos de coleta

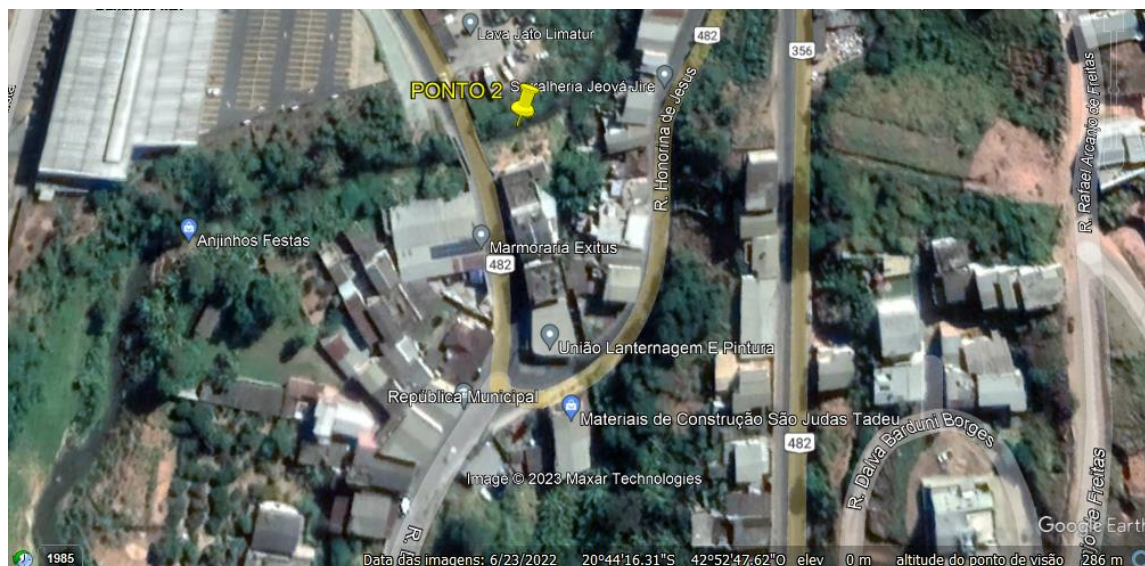
As amostras de água foram coletadas na lagoa de captação da UFV, a montante do ponto de captação de água (Figura 9), para avaliar a presença de MPs na água utilizada no tratamento para consumo humano na cidade de Viçosa. Também foram coletadas amostras de água no curso do RSB, após sua passagem pela cidade de Viçosa, em ponto anterior ao seu encontro com o Rio Turvo Sujo (Figura 10), para avaliar a influência da urbanização na ocorrência de MPs na água.

Figura 9 – Localização do ponto 1, lagoa de captação no campus da UFV



Fonte: Google Earth (2022).

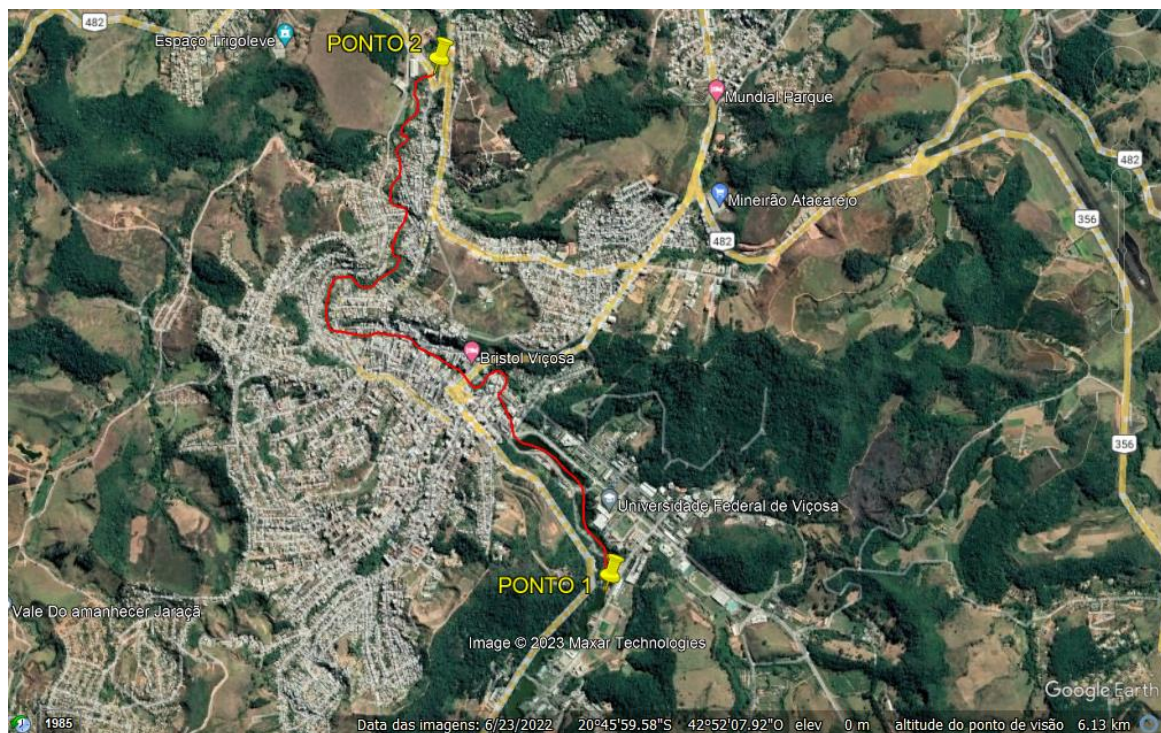
Figura 10 – Localização do ponto 2, ponte localizada na rua Honorina de Jesus, Bairro Vale do Sol



Fonte: Google Earth (2022).

A Figura 11 destaca o trecho do RSB compreendido entre os dois pontos de coleta. Nessa imagem é possível observar a região urbanizada de Viçosa que não foi incluída no trecho indicado, do bairro Laranjal.

Figura 11 – Trecho do RSB (em vermelho) compreendido entre os dois pontos de coleta



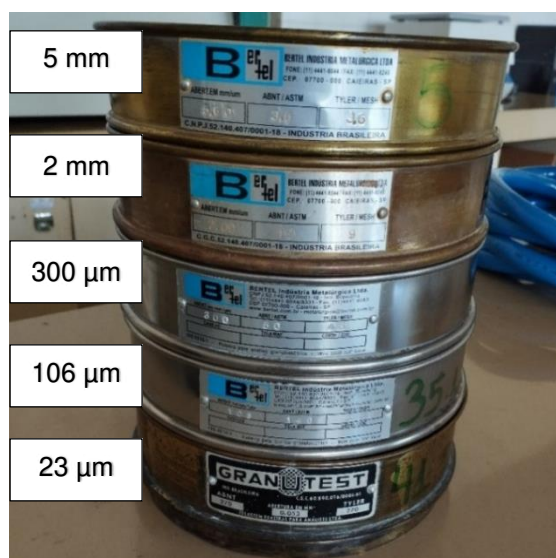
Fonte: Google Earth (2022).

#### 4.6.2. Procedimentos de coleta

As coletas foram feitas nos dias 06, 09 e 13 de maio de 2022, nos dois pontos, no período da tarde. A água foi peneirada no próprio local de coleta, por meio do bombeamento com bomba de aquário e um conjunto de peneiras de aço. A bomba foi apoiada em um balde com furos laterais e no fundo, e mantida submersa na área superficial da água. O conjunto de peneiras de aço (Figura 12), foi composto por 5 peneiras com as aberturas de malhas de 5 e 2 mm, 300, 106 e 53  $\mu\text{m}$ . Os detalhes do procedimento são mostrados na Figura 13.

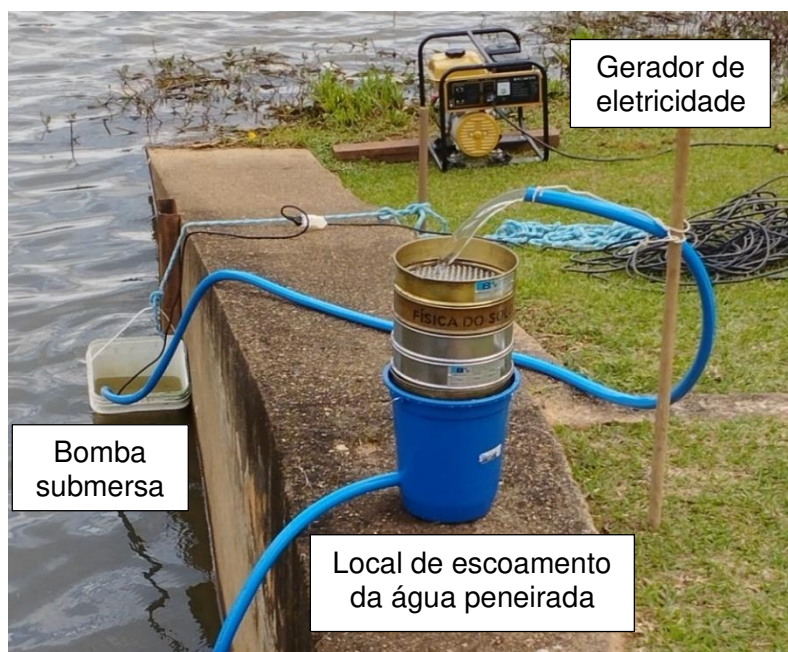
O peneiramento foi realizado no local de coleta, sendo peneirados aproximadamente 500 L de água do ponto 1 e cerca de 250 a 300 L no ponto 2. O volume do ponto 2 foi menor devido ao entupimento das peneiras de aço de menor malha. Um gerador de eletricidade portátil foi usado no bombeamento da água.

Figura 12 – Conjunto de peneiras de aço utilizado na coleta de amostras de microplásticos no Ribeirão São Bartolomeu



Fonte: A autora.

Figura 13 – Equipamentos utilizados para a coleta de microplásticos (na foto, coleta realizada no ponto 1)



Fonte: A autora.

O volume peneirado em cada coleta foi calculado a partir da vazão e o tempo de bombeamento. Antes de todas as coletas um galão de 5 L foi enchido e o tempo medido para determinar a vazão a partir da equação 3. O volume peneirado foi calculado pela equação 4.

$$Q = \frac{\text{Volume do galão}}{\text{Tempo}} \quad (3)$$

$$V_{\text{peneirado}} = Q * t_{\text{peneira}} \quad (4)$$

Os resíduos retidos nas peneiras foram transportados para processamento em laboratório com descarte dos resíduos retidos na peneira de 5 mm. Durante o transporte, o conjunto de peneiras foi coberto com papel alumínio para evitar eventuais contaminações. Para o processamento, as peneiras foram lavadas com água destilada até retirar todos os sólidos retidos aparentes, e as amostras foram armazenadas em béqueres de vidro sob refrigeração a 4°C até a realização da digestão.

#### 4.6.3. Tratamento das amostras

As amostras foram digeridas com o tratamento escolhido após a realização das etapas 1 (avaliação dos efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs) e 2 (eficiência de remoção da matéria orgânica). Todas as amostras foram cobertas com papel alumínio para evitar contaminação do ar, e manipuladas minimamente.

O volume da solução digestora variou de acordo com a amostra, devido às diferenças na quantidade de material orgânico. Para as amostras do ponto 1, que apresentaram baixa proporção de conteúdo orgânico, foram adicionados volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 1 e 5 mL, de acordo com o volume total das amostras. As amostras do ponto 2 apresentaram maior conteúdo orgânico, portanto o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado variou entre 10 e 300 mL, com adição gradual do reagente, até não ser mais observada reação.

Devido à presença de sedimentos em algumas amostras do ponto 2, foi realizada uma etapa de separação por densidade para remoção desse material. Para isso,  $\text{NaCl}$  ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) foi adicionado às amostras, numa proporção de 6 g  $\text{NaCl}$  por 20 mL de amostra (MASURA et al., 2015). O sal foi adicionado às amostras, que foram mantidas sob agitação magnética até a dissolução total do  $\text{NaCl}$ .

O processo de separação por densidade é apresentado de forma esquematizada na Figura 14. Após a mistura, cada amostra foi colocada em um aparato para separação por densidade (Figura 15) e mantida por algumas horas, até que ocorresse acúmulo de material sedimentado. O material acumulado foi descartado e o sobrenadante filtrado a vácuo, o filtro foi lavado com água destilada, e a amostra foi submetida novamente ao procedimento de sedimentação, para garantir a retirada de todo material sedimentado. Após a segunda adição de  $\text{NaCl}$ , as amostras foram mantidas sedimentando por, no mínimo, 24h.

Figura 14 – Processo esquematizado de separação por densidade

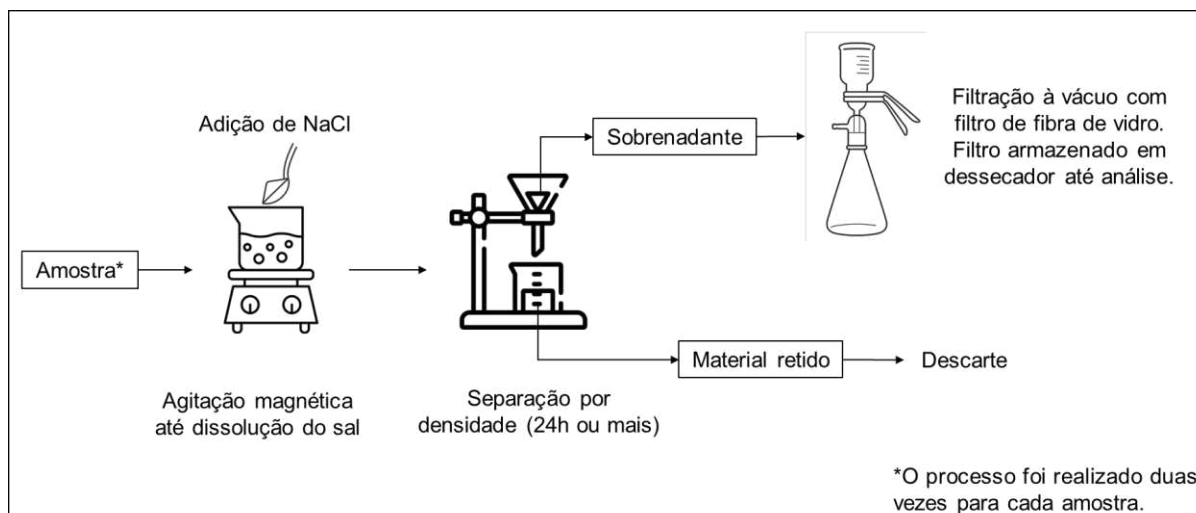


Figura 15 – Aparato de separação de MPs e sedimentos por densidade



Fonte: A autora.

Após a digestão, as amostras foram resfriadas até atingir a temperatura ambiente e filtradas a vácuo em filtro de fibra de vidro com abertura de 1,2  $\mu\text{m}$ . As amostras separadas por densidade também foram filtradas a vácuo. Os filtros foram mantidos em dessecador até a remoção de toda umidade. Após a secagem, foram fotografados com auxílio do estereomicroscópio do Laboratório de Anatomia Vegetal, sendo realizada a contagem das partículas suspeitas de constituírem MPs.

Uma amostra das partículas quantificadas visualmente foi submetida à análise por espectroscopia Raman, para verificação da sua constituição polimérica. Os parâmetros usados para obtenção dos espectros foram os mesmos da etapa 1. Os resultados obtidos nessa etapa foram analisados com auxílio do software Spectragryph 1.2.16.1 (MENGES, 2023), em que foi feita a comparação com uma base de dados de MPs do Rochman Lab, da Universidade de Toronto<sup>5</sup>.

#### 4.6.4. Caracterização do efluente

Além da análise dos sólidos retidos nas peneiras, também foi realizada uma caracterização da água nos locais de coleta, sendo avaliadas as seguintes características: teor de sólidos totais, sólidos suspensos totais, sólidos sedimentáveis e sólidos dissolvidos, pH, condutividade elétrica e carbono orgânico total (COT), de acordo com os procedimentos dispostos no Standard Methods (APHA, 2017). Os sólidos dissolvidos foram obtidos a partir da diferença entre os sólidos totais e os sólidos suspensos totais. O COT foi medido no analisador de carbono da Shimadzu, modelo TOC-V CSH.

#### 4.7. Prevenção de contaminação das amostras

Visando evitar a contaminação das amostras com partículas eventualmente presentes no ambiente, nas roupas ou nos equipamentos utilizados durante as análises, a partir das recomendações de outros estudos (BRETAS ALVIM et al., 2020; COLE et al., 2014; HURLEY et al., 2018), foram adotados os seguintes procedimentos:

- i. Utilização de água destilada e filtrada com filtro de fibra de vidro Whatman GF/C, de 1,2 µm de abertura;
- ii. Higienização com álcool 70º INPI das superfícies, materiais, equipamentos e vidrarias utilizadas durante os procedimentos;
- iii. Uso preferencial de materiais de vidro ou metal durante o processamento das amostras;

---

<sup>5</sup> Base de dados disponível em: <[https://www.effemm2.de/spectragryph/down\\_databases.html](https://www.effemm2.de/spectragryph/down_databases.html)>

- iv. Uso de jaleco de algodão e roupas de tecidos naturais;
- v. Sempre que possível, a preparação das amostras ocorreu em capela de fluxo horizontal ou de fluxo laminar;
- vi. As amostras manuseadas fora da capela foram mantidas cobertas com papel alumínio durante a execução dos protocolos;
- vii. Durante a realização do processamento e análise das amostras, filtros foram deixados expostos no ambiente, como brancos do ar. Os filtros que apresentaram partículas foram posteriormente fotografados e analisados com espectroscopia Raman.

#### **4.8. Análise estatística**

Os dados da etapa 1 foram analisados por meio da análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey. As variáveis usadas na análise da etapa 1 foram as dimensões das partículas de MPs (medidas dos eixos X e Y). Foram verificadas as variações nas dimensões dos MPs a digestão para determinar os tratamentos que produziram menores alterações nas dimensões dos MPs. Todas as análises foram feitas no programa R, com intervalo de nível de significância de 5%, utilizando o pacote *easyanova* (ARNHOLD, 2022).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Etapa 1: Efeitos dos protocolos de digestão nas partículas de MPs

#### 5.1.1. Efeitos nas características físicas dos polímeros

A Tabela 5 apresenta os valores médios dos tamanhos e áreas das partículas antes e após os tratamentos, com suas variações percentuais. Variações negativas indicam que houve diminuição das dimensões medidas após os tratamentos, enquanto variações positivas indicam um aumento. Porém, não é esperado que os tratamentos resultem em aumento nos tamanhos das partículas, sendo mais provável que estejam associadas a erros durante as medidas das dimensões.

Para os polímeros PE e PVC, foram observadas baixas variações percentuais em todos os tratamentos avaliados, enquanto o PP seguiu uma tendência similar, à exceção do tratamento 2b, em que foi observada uma variação percentual superior aos demais. A análise estatística pela ANOVA demonstrou que as partículas de PP e PVC não sofreram variações significativas em suas médias ( $p > 0,05$ ) em nenhum tratamento ou na interação entre concentração de  $H_2O_2$  e reagente. No caso do PE, as variações foram significativas ( $p < 0,05$ ), e o tratamento com  $H_2O_2$  30% + Fe (II) foi o que apresentou melhor média pelo teste de Tukey. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam fotos das partículas de PE, PP e PVC antes e após os protocolos de digestão.

O PA foi o polímero que apresentou maiores variações em suas dimensões, com valores entre 19 e 26% para os tratamentos sem reagente Fenton, conforme destacado na tabela 5. Nos dois tratamentos, as variações foram negativas, indicando uma diminuição nos tamanhos das partículas após os tratamentos (Figura 19), conforme destacado na Figura 20. Essa variação foi confirmada pela ANOVA ( $p < 0,05$ ) e pelo teste de Tukey, em que os tratamentos com reagente apresentaram melhores médias (menores variações nos tamanhos) em comparação aos tratamentos sem reagente, independente da concentração de  $H_2O_2$ .

Os resultados da ANOVA e teste de Tukey demonstraram que os melhores tratamentos foram os protocolos com  $H_2O_2$  30% e reagente de Fe (II). No entanto, nos tratamentos com Fenton a reação entre  $H_2O_2$  não ocorreu como esperado, sendo observada a precipitação de reagente, provavelmente ferro, durante os

procedimentos. Devido a isso, não foi possível afirmar que esse foi o melhor tratamento, sendo necessárias novas análises com monitoramento de outras variáveis.

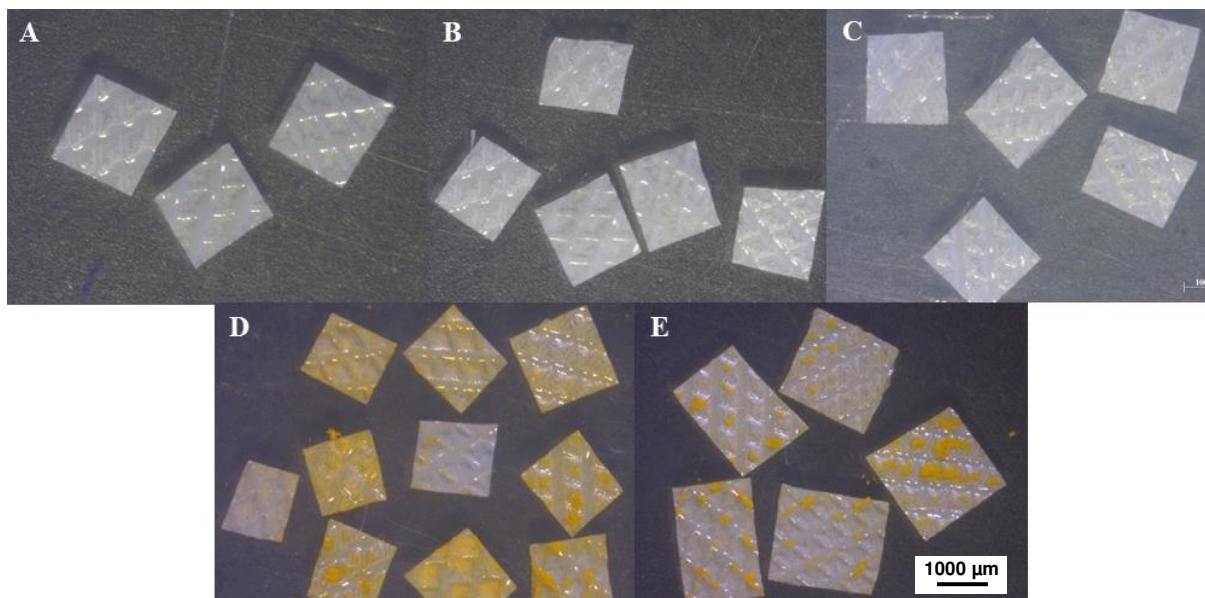
Um dos motivos para as maiores variações nas partículas de PA pode ter sido a precipitação mencionada anteriormente. Porém, é possível que outros fatores, como a diferença de temperatura entre os tratamentos (60°C para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e temperatura ambiente nos tratamentos com Fe (II)), tenham influenciado os resultados, sendo recomendado investigar também a influência da temperatura dos tratamentos.

Tabela 5 – Valores médios\* dos tamanhos (mm) e áreas (mm<sup>2</sup>) das partículas testadas antes e após os tratamentos

Polímero	1a: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%								
	X <sub>i</sub> (mm)	X <sub>f</sub> (mm)	%**	Y <sub>i</sub> (mm)	Y <sub>f</sub> (mm)	%	Área <sub>i</sub> (mm <sup>2</sup> )	Área <sub>f</sub> (mm <sup>2</sup> )	%
PA	3,5 ± 0,4	2,6 ± 0,3	<b>-25,4</b>	-	-	-	3,4 ± 0,4	2,6 ± 0,3	<b>-24,4</b>
PE	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	-0,6	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	-0,5	1,8 ± 0,3	1,8 ± 0,3	-1,1
PP	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	4,2	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	5,4	3,2 ± 0,4	3,5 ± 0,4	9,4
PVC	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	0,0	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	-1,3	2,5 ± 0,5	2,6 ± 0,5	-1,9
Polímero	1b: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe								
	X <sub>i</sub> (mm)	X <sub>f</sub> (mm)	%**	Y <sub>i</sub> (mm)	Y <sub>f</sub> (mm)	%	Área <sub>i</sub> (mm <sup>2</sup> )	Área <sub>f</sub> (mm <sup>2</sup> )	%
PA	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,1	2,0	-	-	-	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,1	2,0
PE	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,6	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	-1,0	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,3	6,7
PP	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	7,3	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	7,1	2,3 ± 0,4	2,7 ± 0,4	<b>15,1</b>
PVC	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1	-0,2	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	-1,6	2,9 ± 0,5	2,8 ± 0,5	-1,8
Polímero	2a: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%								
	X <sub>i</sub> (mm)	X <sub>f</sub> (mm)	%**	Y <sub>i</sub> (mm)	Y <sub>f</sub> (mm)	%	Área <sub>i</sub> (mm <sup>2</sup> )	Área <sub>f</sub> (mm <sup>2</sup> )	%
PA	3,5 ± 0,3	2,8 ± 0,4	<b>-20,1</b>	-	-	-	3,5 ± 0,3	2,8 ± 0,4	<b>-19,1</b>
PE	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	-0,6	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	-0,7	2,4 ± 0,3	2,4 ± 0,3	-1,6
PP	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2	3,5	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	8,8	2,6 ± 0,5	2,9 ± 0,6	12,0
PVC	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	0,0	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	-0,6	2,9 ± 0,6	2,9 ± 0,6	-1,0
Polímero	2b: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% + Fe								
	X <sub>i</sub> (mm)	X <sub>f</sub> (mm)	%**	Y <sub>i</sub> (mm)	Y <sub>f</sub> (mm)	%	Área <sub>i</sub> (mm <sup>2</sup> )	Área <sub>f</sub> (mm <sup>2</sup> )	%
PA	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,4	-	-	-	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,2	2,0
PE	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3	-0,7	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	-1,0	3,1 ± 0,8	3,0 ± 0,8	-1,8
PP	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	<b>10,1</b>	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1	<b>10,2</b>	2,4 ± 0,4	2,9 ± 0,4	<b>23,0</b>
PVC	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,5	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	-1,3	3,0 ± 0,4	2,9 ± 0,4	-0,7

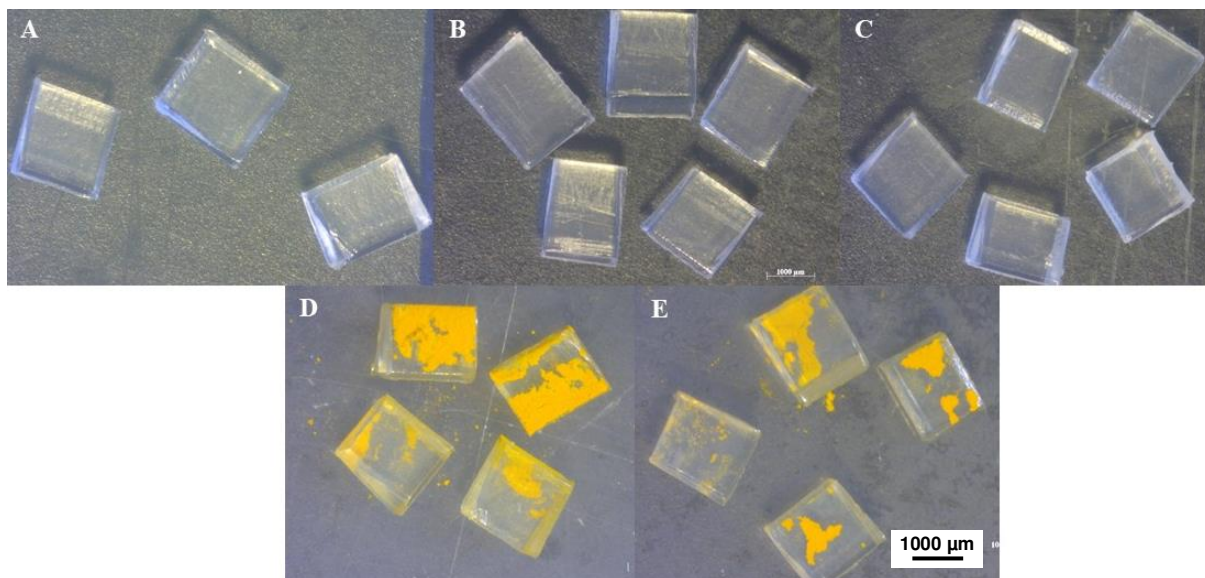
\*Média das repetições por tratamento (20 partículas) ± Desvio Padrão; \*\*% = Variação percentual da medida antes versus depois dos tratamentos; Mudanças maiores que 10% foram destacadas em negrito.

Figura 16 – Comparação das partículas de PE antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%; C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; D) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + Fe; E) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% + Fe



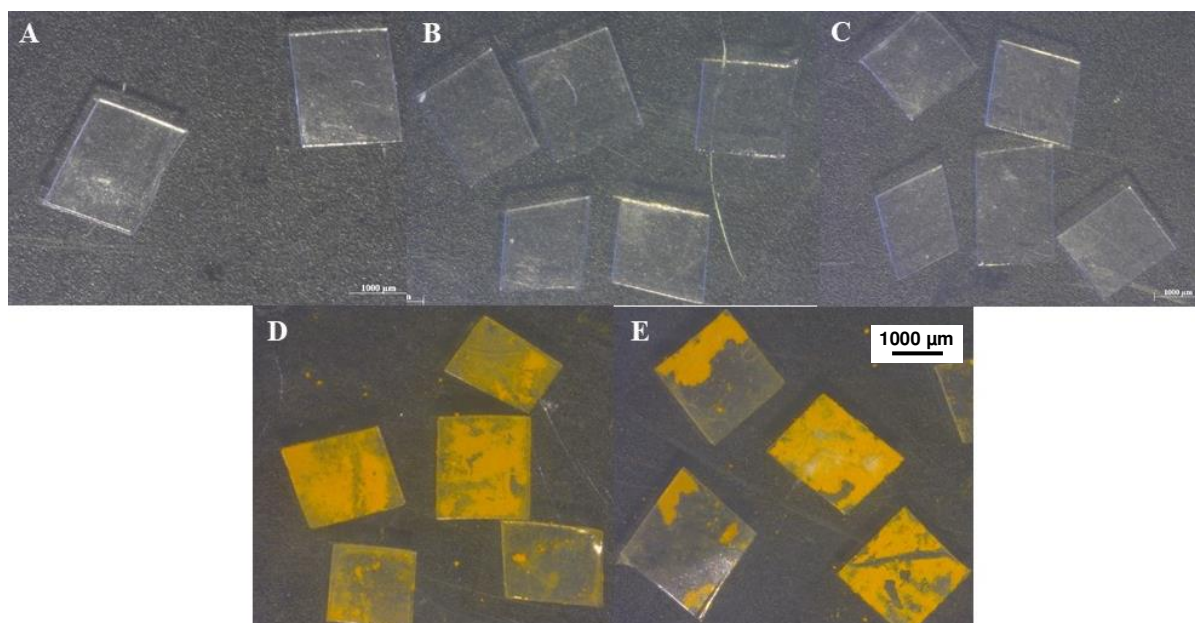
Fonte: A autora.

Figura 17 – Comparação das partículas de PP antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%; C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; D) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + Fe; E) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% + Fe



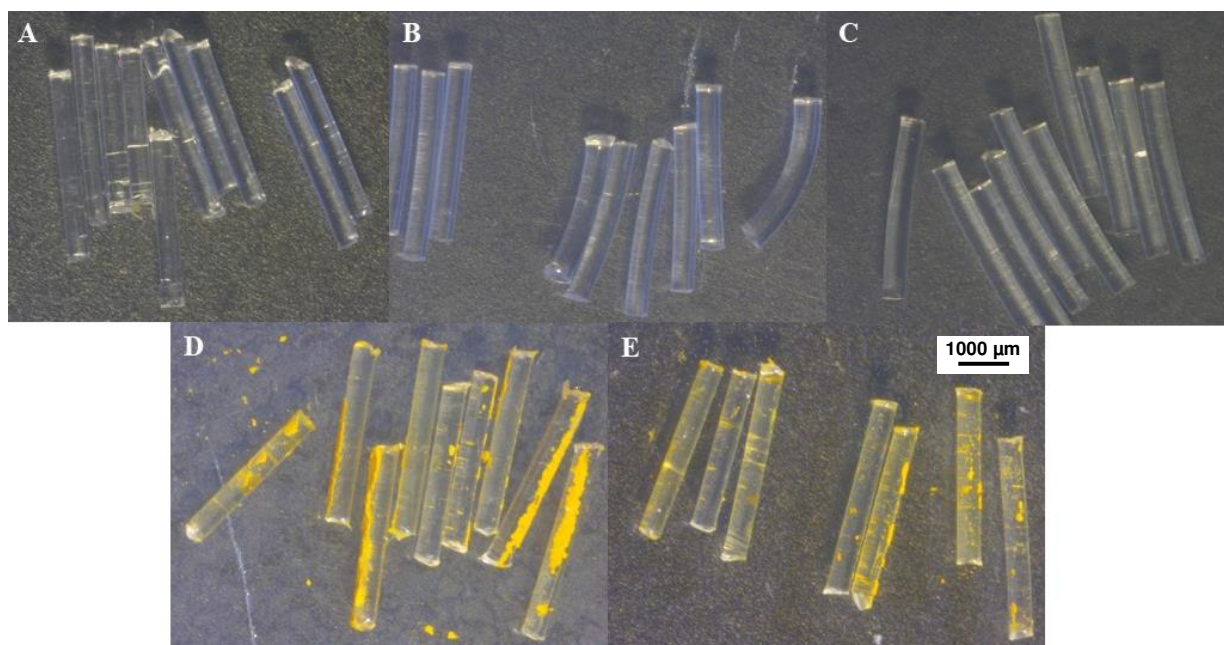
Fonte: A autora.

Figura 18 – Comparação das partículas de PVC antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%; C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; D) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + Fe; E) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% + Fe



Fonte: A autora.

Figura 19 – Comparação das partículas de PA antes e após os tratamentos, sendo A) Sem digestão; B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%; C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; D) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + Fe; E) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% + Fe

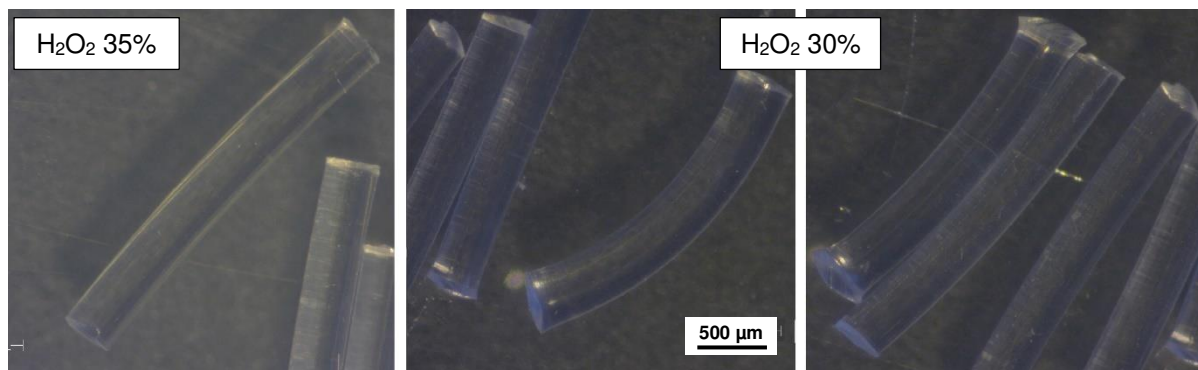


Fonte: A autora.

Nas Figuras 16 a 19, é possível notar que o único plástico que sofreu alterações em sua forma física foi o PA, quando submetido aos tratamentos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

sem o Fe (II). As partículas de PA apresentaram pequena deformação em sua forma, com leve curvatura após a digestão com o peróxido. A Figura 20 mostra em mais detalhes a deformação de algumas partículas.

Figura 20 – Partículas de PA com deformação aparente em sua forma física



Fonte: A autora.

Observou-se que, quanto menor o tamanho da partícula, maior foi a deformação (curvatura) sofrida por ela. Visualmente, as partículas submetidas ao tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% apresentaram mais alterações do que aquelas digeridas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%, no entanto a análise de variância demonstrou que ambas as concentrações tiveram variações médias estatisticamente iguais. Os demais polímeros não apresentaram alterações aparentes em sua forma física.

Em teste realizado por Hurley et al. (2018), apesar do maior tempo de exposição (24h) aos tratamentos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (60°C) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + Fe, os autores não reportaram alterações físicas nas partículas de PA e demais plásticos testados (PEAD, PEBD, PP, PS, PET, PC e PMMA). Os autores ponderam que o PA é menos resistente ao peróxido de hidrogênio em concentrações superiores a 30%, porém consideraram um tempo de exposição de 24h insuficiente para causar alterações significativas neste plástico. No entanto, no presente estudo o tempo de exposição foi de apenas 4h, mas foram observadas alterações físicas no polímero.

Estudos nos quais se aplicaram combinações de métodos de tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton ou outros reagentes, também evidenciam a maior susceptibilidade do PA a sofrer alterações em suas características físicas. Beloni et al. (2021) reportam alterações no PA66 após tratamento com dodecil sulfato de sódio (NaDS) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, que resultou em partículas com superfícies mais opacas e ásperas.

Considerando o resultado da análise estatística em todos os polímeros e as variações percentuais observadas nas dimensões (Tabela 5), algumas variações podem ter sido resultado de erros experimentais durante as medições de cada partícula, e não necessariamente a alterações provenientes dos protocolos de digestão química. Beloni et al. (2021) associaram algumas variações nas medidas da massa inicial e final das partículas analisadas (PP, PS, PET, PEAD e PEBDL) a erros experimentais nas etapas de determinação da massa. Para evitar esse tipo de erro, recomenda-se que sejam adotadas técnicas de medição mais precisas na determinação das variações inicial e final.

A precipitação do ferro, mencionada previamente, ocorreu em todos os tratamentos com o reagente Fenton. Em função disso, o ferro precipitado acumulou na superfície dos filtros e das partículas contidas neles, como pode ser observado na Figura 21. Conforme indicado por Hurley et al. (2018), pHs maiores que 5,0 - 6,0 poderiam resultar na precipitação do ferro. Porém, apesar da preparação do reagente em pH 3,0 e o ajuste do pH das amostras, ainda ocorreu precipitação do ferro. A autora não foi capaz de identificar as causas dessa precipitação, que necessita ser investigada com maior atenção a partir do monitoramento do pH em todo o processo de digestão.

Figura 21 – Precipitação do ferro em amostras com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e Fe (II)



Fonte: A autora.

Portanto, apesar de algumas variações nas dimensões das partículas, com exceção do PA, não ocorreram alterações significativas em suas características físicas (tamanho e formato). Além disso, a análise estatística demonstrou que os

tratamentos com as duas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultaram em alterações estatisticamente iguais, e ambos poderiam ser aplicados sem causar prejuízo à etapa de caracterização física dos MPs avaliados.

#### 5.1.2. Efeitos nas características químicas dos polímeros

Nas Figuras 22 a 29 são apresentados os espectros Raman obtidos para os polímeros avaliados, em duas janelas espectrais: a janela 1 ( $500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2 ( $700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ). A janela espectral 1 apresenta o sinal Raman de diversas bandas associadas a ligações típicas dos grupos funcionais presentes em polímeros, como  $\text{C} = \text{O}$ ;  $\text{C} - \text{C}$ ;  $\text{CH}$ ,  $\text{C} - \text{N}$ ,  $\text{C} - \text{O}$ ,  $\text{C} = \text{N}$ . Já a janela 2 mostra as bandas de estiramento vibracional dos grupos  $\text{C-H}$ . Análises qualitativas e quantitativas dessas bandas permitem identificar o polímero e possíveis alterações que ele tenha passado (ANGER et al., 2018).

No geral, foram observadas pequenas mudanças nos espectros de alguns polímeros, como alterações na intensidade relativa dos picos e o surgimento ou desaparecimento de pequenas bandas. As mudanças observadas ocorreram nos tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 e 35%, principalmente na janela espectral de  $700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , com mudanças mais expressivas para a concentração de 35%. Com exceção do PP, todos os polímeros apresentaram alterações em seus espectros após a aplicação dos tratamentos. Apesar disso, não houve a descaracterização da assinatura Raman, sendo possível identificar os polímeros a partir da comparação com seus espectros sem digestão.

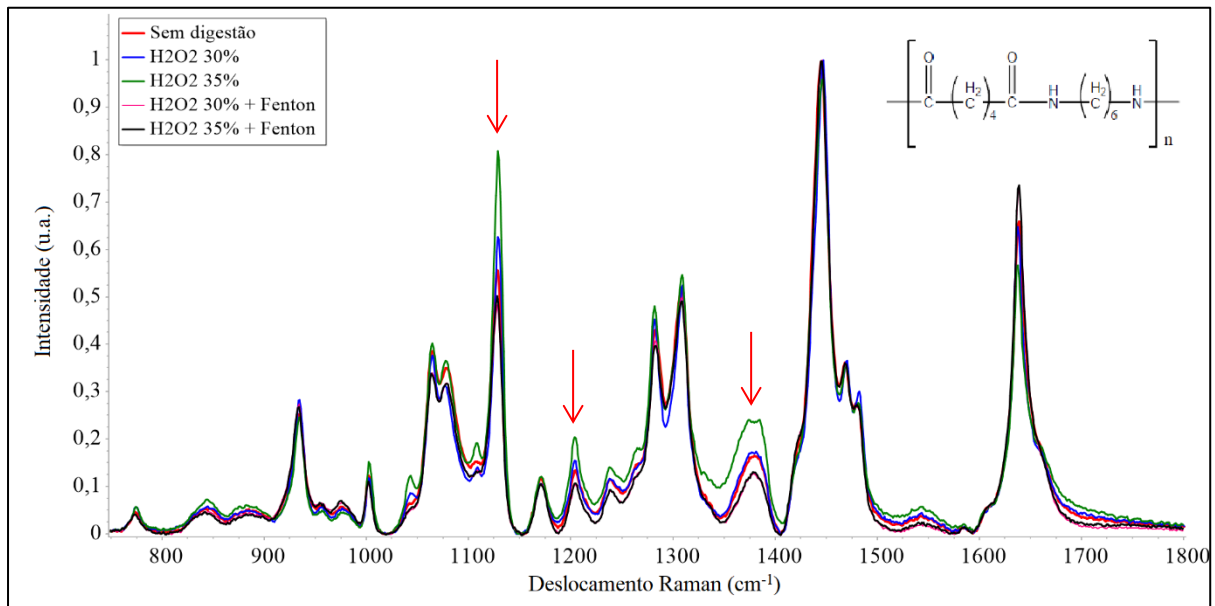
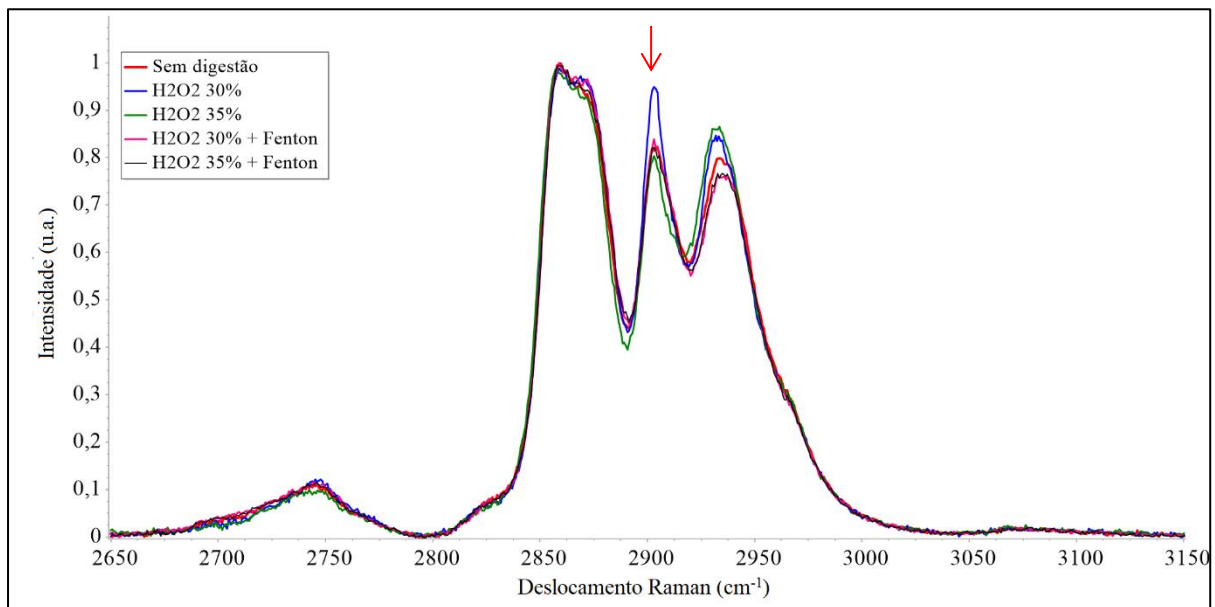
Figura 22 – Espectros Raman do PA na janela espectral 1 (700 – 1800  $\text{cm}^{-1}$ )Figura 23 – Espectros Raman do PA na janela espectral 2 (2700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ )

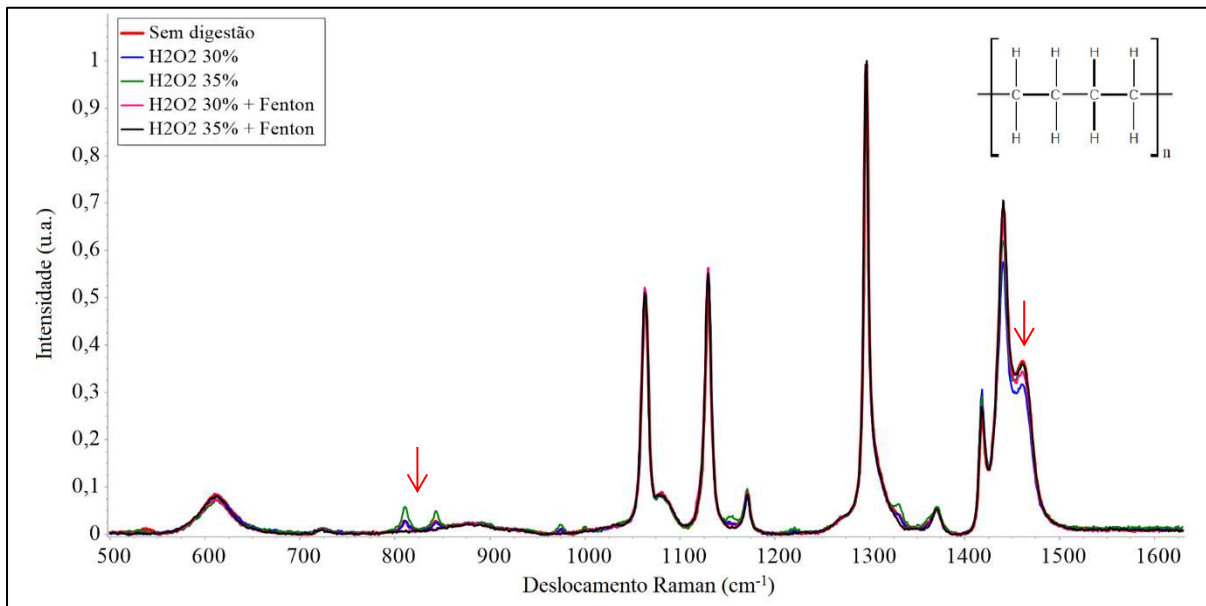
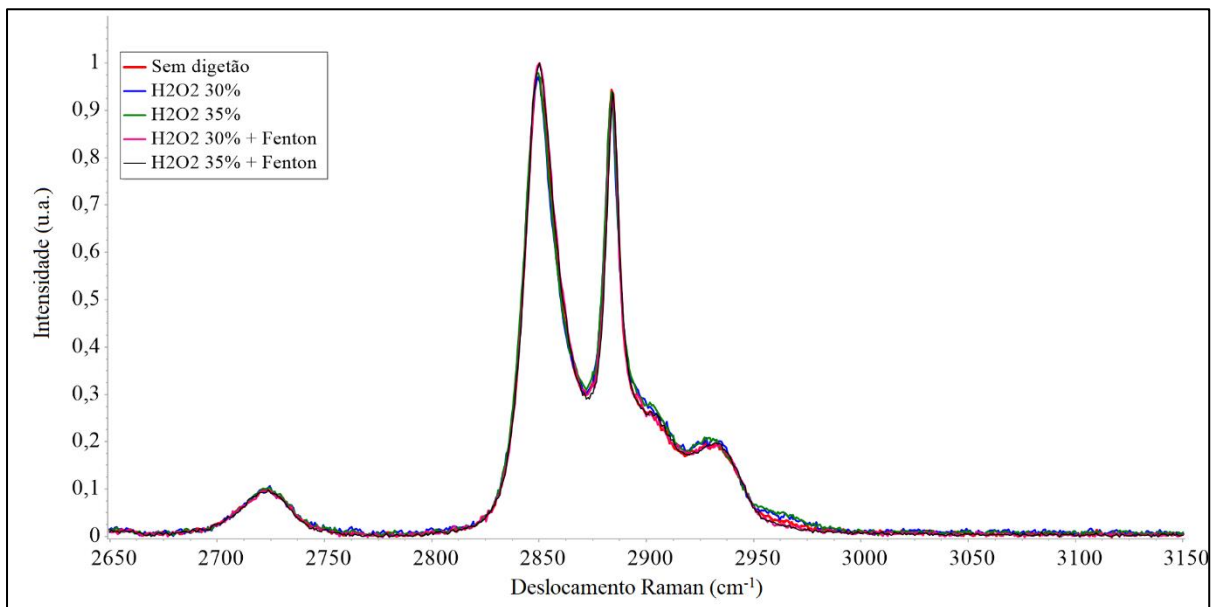
Figura 24 – Espectros Raman do PE na janela espectral 1 (500 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ )Figura 25 – Espectros Raman do PE na janela espectral 2 (2700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ )

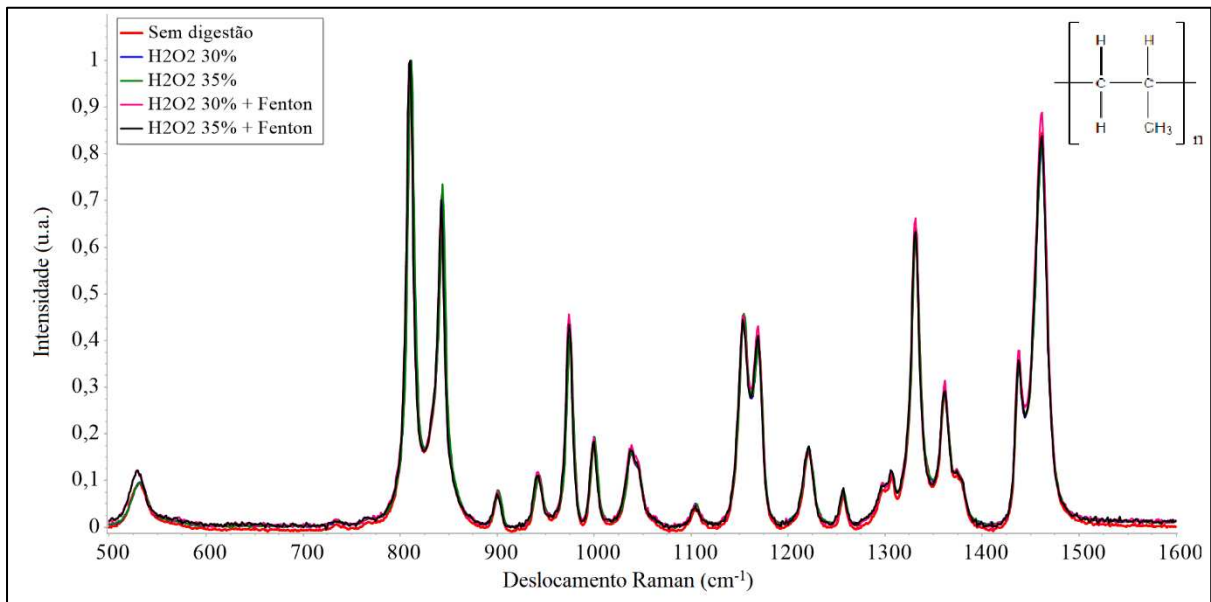
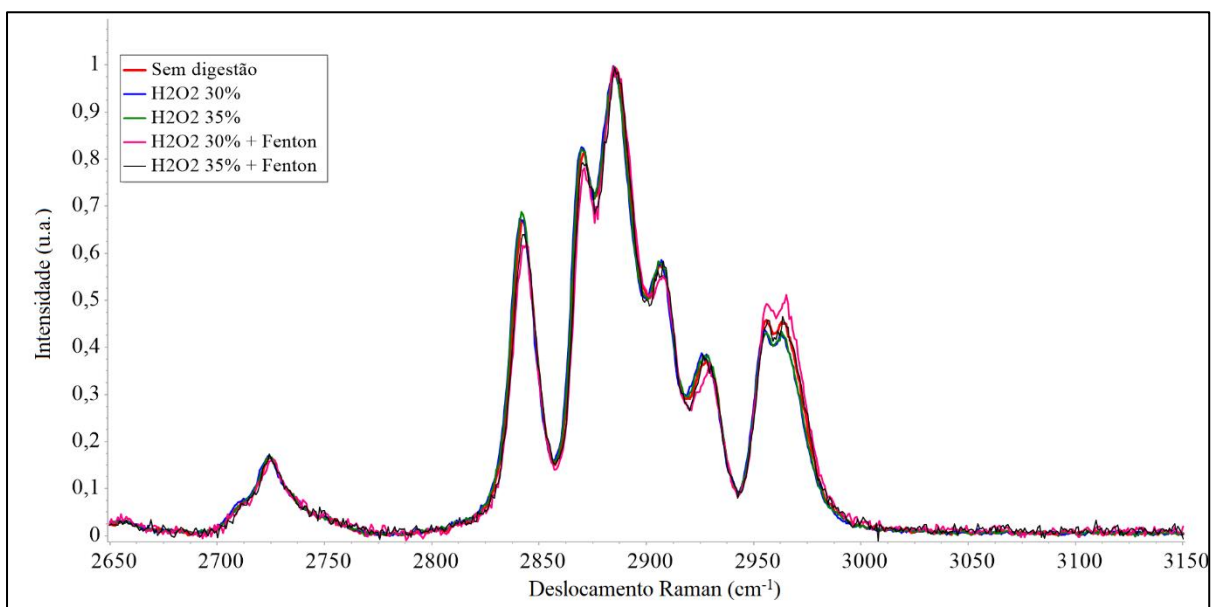
Figura 26 – Espectros Raman do PP na janela espectral 1 (500 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ )Figura 27 – Espectros Raman do PP na janela espectral 2 (2700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ )

Figura 28 – Espectros Raman do PVC na janela espectral 1 (500 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ )

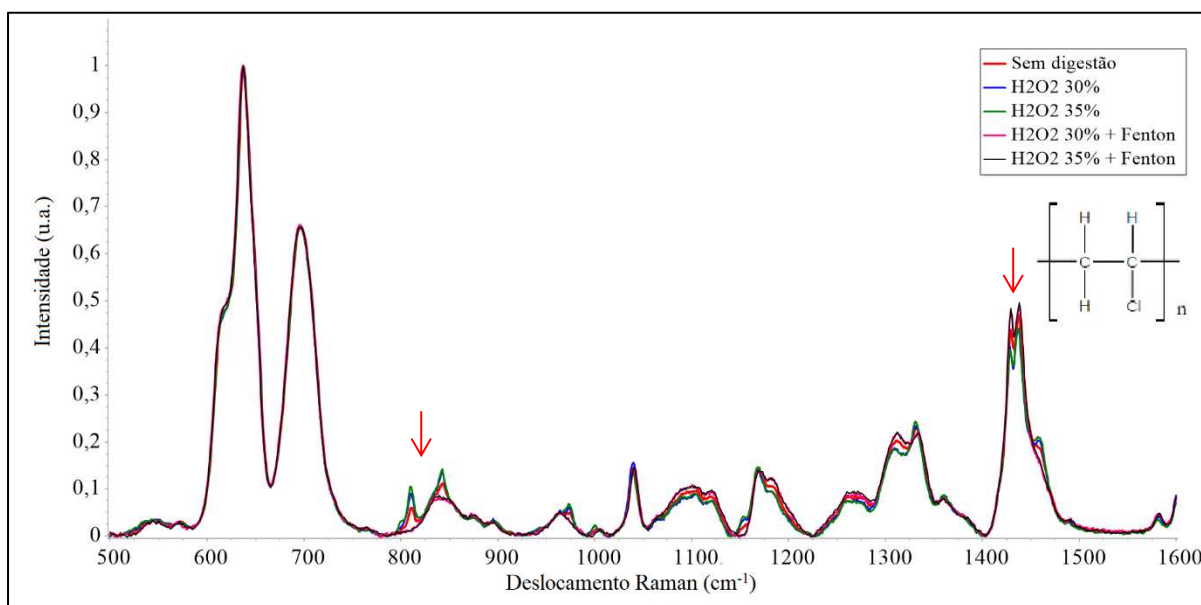
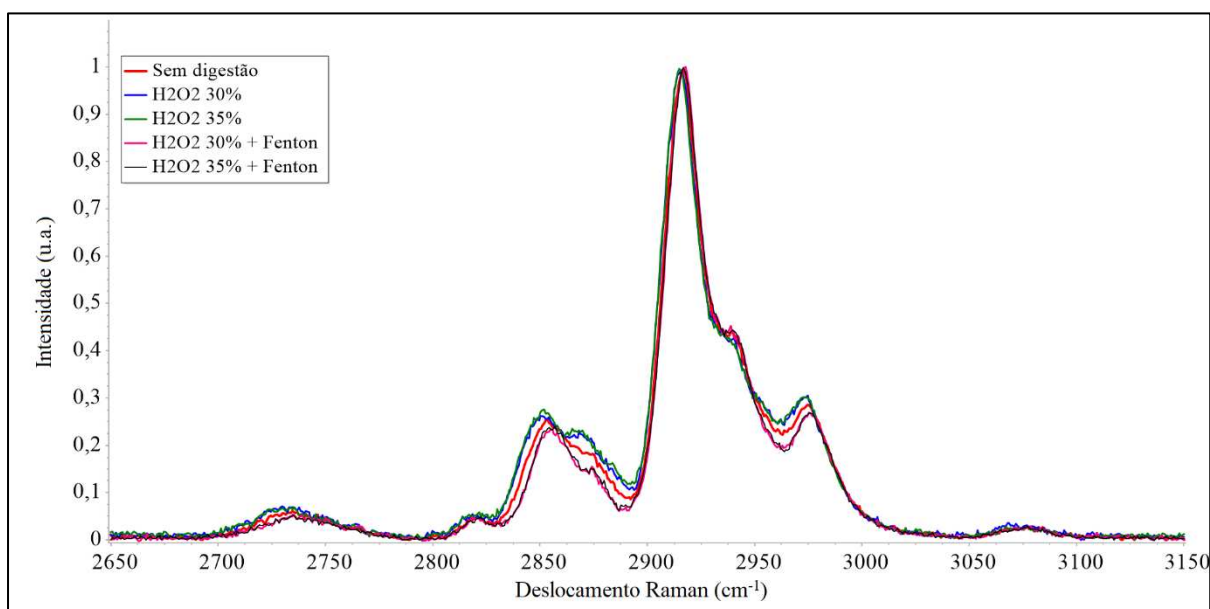


Figura 29 – Espectros Raman do PVC na janela espectral 2 (2700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ )



Nos espectros do PA, as alterações mais expressivas ocorreram para o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% na janela espectral 1 (Figura 22), em que se observa o aumento da intensidade dos picos principalmente em 1125, 1200 e 1375  $\text{cm}^{-1}$ . Na janela espectral 2 (Figura 23), ocorre aumento na intensidade em 2900  $\text{cm}^{-1}$  para o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Para o PE e PVC, os tratamentos sem reagente Fenton

resultaram em novos picos de baixa intensidade são na região entre 800 e 850  $\text{cm}^{-1}$  (Figuras 24 e 28), e na diminuição da intensidade dos picos entre 1430 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ .

As mudanças descritas anteriormente podem indicar modificações na estrutura química dos polímeros, como quebras de ligações nos polímeros de superfícies, onde ocorrem as reações com as soluções digestoras, e funcionalizações da superfície. No caso do PP, a ausência de alterações pode indicar maior estabilidade do material. Visto que as alterações ocorreram apenas nos tratamentos sem reagente Fenton, a temperatura mais elevada (60°C) da digestão, pode ter influenciado as características das partículas, o que deve ser investigado melhor em outros trabalhos.

Tendo em vista que a identificação dos polímeros não foi afetada, os tratamentos foram considerados adequados para a identificação dos polímeros de modo eficiente. Estudos que aplicaram a espectroscopia por FTIR para caracterização química dos polímeros, seguiram tendência semelhante à observada acima. De modo geral, os picos característicos se mantêm após a digestão química com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fenton e, mesmo que ocorram alterações em sua amplitude ou surgimento de novos picos em algumas regiões, a identificação dos polímeros não é afetada (BRETAS ALVIM et al., 2020; HURLEY et al., 2018; PRATA et al., 2019; TAGG et al., 2017).

Liu et al. (2022) avaliaram o tratamento do PA com Fenton, com quatro ciclos de reações de 5h cada. No estudo, após o primeiro ciclo (similar a este estudo), não foram observadas alterações significativas em sua assinatura Raman. As alterações ocorreram após o terceiro e quarto ciclo de reação, com o surgimento de novos picos entre 800-960  $\text{cm}^{-1}$ , região correspondente ao pico das ligações O-C=O. A ausência de alterações na assinatura Raman dos polímeros também pode estar associada ao tempo de duração dos tratamentos (PRATA et al., 2019). Conforme observado no estudo de Liu et al. (2022), repetições nos ciclos de digestão resultaram em interferência nos espectros do PA, porém, apesar disso, ao final dos tratamentos os polímeros ainda puderam ser identificados.

Assim como neste estudo, Bretas Alvim et al. (2020) avaliaram quatro protocolos de digestão com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 e 35% e reagente Fenton, aplicados aos polímeros PP, PEBD, PS e PET. Os autores observaram a absorção das bandas 1670-1800 e 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$  para o PP após os tratamentos com Fenton. Segundo os pesquisadores, a absorção dessas regiões, correspondente aos grupos carboxila e hidroxila, é indicativo da degradação do polímero. Não se observou comportamento

similar neste estudo, porém isto pode estar relacionado à ineficiência dos tratamentos com Fenton devido à precipitação do ferro.

Hurley et al. (2018), estudaram diversos protocolos de tratamentos, dentre eles a digestão com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% a 60° C e com reagente Fenton. De modo geral, os polímeros testados (PP, PEAD, PEBD, PS, PET, PA, PC, PMMA) não apresentaram alterações significativas em seus espectros característicos.

## 5.2. Etapa 2: Remoção de matéria orgânica (SST)

O efluente bruto utilizado nos estudos apresentou pH 7,6 e 153 mg/L de SST. Após a digestão com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 e 35%, o efluente apresentou, concentrações de 63 e 77 mg SST/L, respectivamente, com eficiências de remoção de 59,6 e 50,6%. Para os tratamentos com Fenton, apesar do ajuste do pH do esgoto, ainda ocorreu a precipitação do ferro, portanto não foi possível definir a eficiência desses tratamentos.

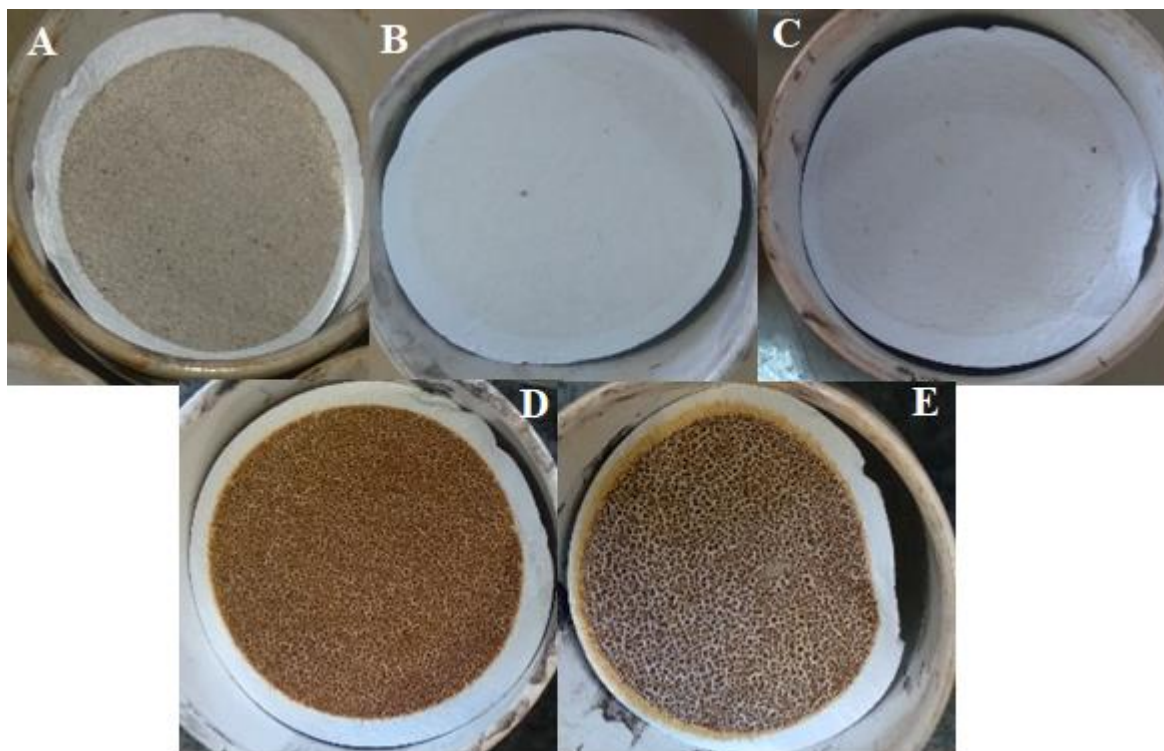
A Tabela 6 apresenta um resumo dos resultados de remoção, e a Figura 30 apresenta fotos comparativas das amostras de efluente antes e após os tratamentos.

Tabela 6 – Eficiências de remoção de matéria orgânica, em termos de SST

Tratamento	SST (mg/L) final	Eficiência (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	63 ± 4	59,6 ± 4,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%	77 ± 9	50,6 ± 12,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe	1035* ± 7	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% + Fe	1000* ± 14	-

\* Os valores de SST estão elevados devido ao ferro precipitado nos filtros, portanto não foram considerados para fins de cálculos de eficiência de remoção.

Figura 30 – Amostras de esgoto (A) bruto e após tratamento com (B)  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %, (C)  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 %, (D)  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % + Fe e (E)  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 % + Fe



Fonte: A autora.

Apesar do tratamento com 30% ter apresentado uma eficiência de remoção maior que o de 35%, ambos apresentaram baixa eficiência de remoção quando comparados com outros estudos reportados na literatura. Bretas Alvim et al. (2020), testando os mesmos tratamentos em amostras de efluentes secundários, alcançaram eficiências de remoção de 92 e 94% para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  com concentrações de 30 e 35%, respectivamente, e eficiências de 36 e 46% para os tratamentos com Fenton. Hurley et al. (2018) avaliaram a remoção de matéria orgânica em amostras de lodo e solo, e alcançaram eficiências de remoção de 80% com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, e 87% quando o Fenton foi aplicado.

Portanto, em comparação às eficiências reportadas na literatura, nesse estudo, a remoção de matéria orgânica foi relativamente baixa, o que pode estar relacionado a fatores como o volume de reagente aplicado nas amostras, o pH das amostras; o tempo de digestão; as características do esgoto utilizado; entre outros fatores que precisariam ser melhor investigados.

### 5.3. Etapa 3: Eficiência de recuperação dos polímeros

Tendo em vista que a digestão com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% apresentou melhor resultado na etapa 1, e teve uma remoção de matéria orgânica ligeiramente superior ao tratamento com concentração de 35%, o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% foi escolhido para as próximas etapas do estudo.

Foram obtidas as seguintes eficiências de recuperação: 100% para o PE roxo, 97% para o PE laranja e 90% para o poliéster, conforme resumido na Tabela 7.

Tabela 7 – Eficiência de recuperação dos polímeros

<b>Polímero</b>	<b>Eficiência de recuperação* (%)</b>
PE roxo	100 ± 2
PE laranja	97 ± 3
Poliéster	90 ± 10

\*Valores reportados correspondem à média das três repetições ± desvio padrão

Considerando que o tratamento aplicado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) não resultou em descaracterização das partículas avaliadas na etapa 1, os valores de eficiências de recuperação inferiores a 100% podem ser devido à perda de algumas partículas durante a aplicação dos tratamentos e manipulação das amostras. Bretas Alvim et al. (2020) reportaram resultado semelhante ao avaliar a eficiência de recuperação do PP, PET, PS e PEBD. O PEBD apresentou eficiências abaixo de 70%, que foram atribuídas principalmente ao processo de separação das partículas, tendo em vista que o polímero aderiu às paredes dos frascos de análises.

Em uma das repetições, o PE roxo apresentou recuperação superior a 100% (103%), devido a presença de uma partícula extra na contagem final. Isto pode ter sido devido à contaminação durante a manipulação das amostras finais, ou a erros na contagem das partículas iniciais.

## 5.4. Etapa 4: Caracterização de MPs em amostras de água superficial

### 5.4.1. Caracterização das amostras

A Tabela 8 apresenta um resumo da caracterização das amostras coletadas na lagoa de captação da UFV e no Ribeirão São Bartolomeu (RSB), pontos 1 e 2, respectivamente. Em comparação ao ponto 1, o ponto 2 apresentou maiores concentrações de carbono orgânico, sólidos e condutividade, indicando maiores concentrações de material orgânico e sais. Esse aumento está relacionado ao lançamento de esgoto doméstico sem tratamento que ocorre ao longo do percurso do ribeirão (BEZERRA, 2011).

Tabela 8 – Caracterização das amostras coletadas

Parâmetro*	Ponto 1: Lagoa	Ponto 2: RSB
Temperatura (°C)	18 ± 2,0	18 ± 2,0
pH	7,0 ± 0,2	6,9 ± 0,3
Condutividade (µS/cm)	78 ± 8,0	252 ± 13
COT (mg/L)	38 ± 16	47 ± 7,0
ST (mg/L)	54 ± 4,0	180 ± 27
SST (mg/L)	5,6 ± 0,6	45 ± 25
SDT (mg/L)	48 ± 3,0	135 ± 4,0
Ssed. (mg/L)	<0,5	1,3 ± 0,5

\* COT: Carbono Orgânico Total; ST: Sólidos Totais; SST: Sólidos Suspensos Totais; SDT: Sólidos dissolvidos; S sed.: Sólidos Sedimentáveis

\*\* Valores reportados correspondem à média ± desvio padrão (3 repetições para cada ponto)

### 5.4.2. Identificação de microplásticos

A Tabela 9 apresenta um resumo quantitativo do número e concentração das partículas quantificadas por dia e ponto de amostragem.

Tabela 9 – Resumo quantitativo das partículas presentes por amostragem e pontos de coleta

Data	Local	Partículas	Part. /L	Partículas medidas <sup>1</sup>	% partículas medidas <sup>2</sup>	Microplásticos		Outros	
						Total	Part/L	Total	Part/L
06/05/22	Lagoa	87	0,15	29	33,3	11	0,19	18	0,03
	RSB	167	0,66	28	16,8	13	0,52	15	0,03
09/05/22	Lagoa	62	0,12	22	35,5	12	0,02	10	0,02
	RSB	82	0,26	22	26,8	18	0,06	4	0,01
13/05/22	Lagoa	59	0,14	19	32,2	12	0,03	7	0,01
	RSB <sup>3</sup>	77	0,20	-	-	-	-	-	-
<b>Média</b>	Lagoa	62 ± 15	0,14 ± 0,01	22 ± 5,0	33,3 ± 1,7	12 ± 1,0	0,02 ± 0,01	10 ± 6,0	0,02 ± 0,01
	RSB	82 ± 51	0,46 ± 0,28	25 ± 4,0	21,8 ± 7,1	16 ± 4,0	0,06 ± 0,01	10 ± 8,0	0,02 ± 0,01

1 Partículas que foram submetidas à análise Raman

2 Percentual de partículas analisadas por espectroscopia Raman com relação às partículas identificadas

3 Não foram feitas análises Raman das partículas pois, apesar da digestão química das amostras, ocorreu acúmulo de material vegetal nos filtros, que ficou sobreposto às partículas mapeadas como suspeitas

As partículas consideradas possíveis microplásticos (partículas suspeitas) foram quantificadas a partir da identificação visual, com concentrações médias de 0,14 e 0,46 partículas/L nos pontos 1 (lagoa) e 2 (RSB), respectivamente. O ponto 2 apresentou maior concentração de partículas em relação ao ponto 1, o que pode ser explicado devido à contribuição de esgotos e outros poluentes no curso do ribeirão, no percurso entre o ponto 1 - localizado em região com menor urbanização- e o ponto 2, após região mais urbanizada.

Castro (2019) avaliou a concentração de MPs em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, sendo obtida uma concentração média de partículas de 2,32 p/L, concentração superior à encontrada no estudo atual. No entanto, as condições de coleta (local e volume) diferiram deste estudo. Castro (2019) coletou amostras de volume definido (100 L) em um ponto localizado no centro da cidade, na Travessa José Carlos da Cruz, enquanto neste estudo, as amostras do RSB foram coletadas no Bairro Vale do Sol (Rua Honorina de Jesus), que cobre grande parte da região urbanizada de Viçosa, e não só o centro. Além disso, o volume médio coletado no RSB foi de 315 L.

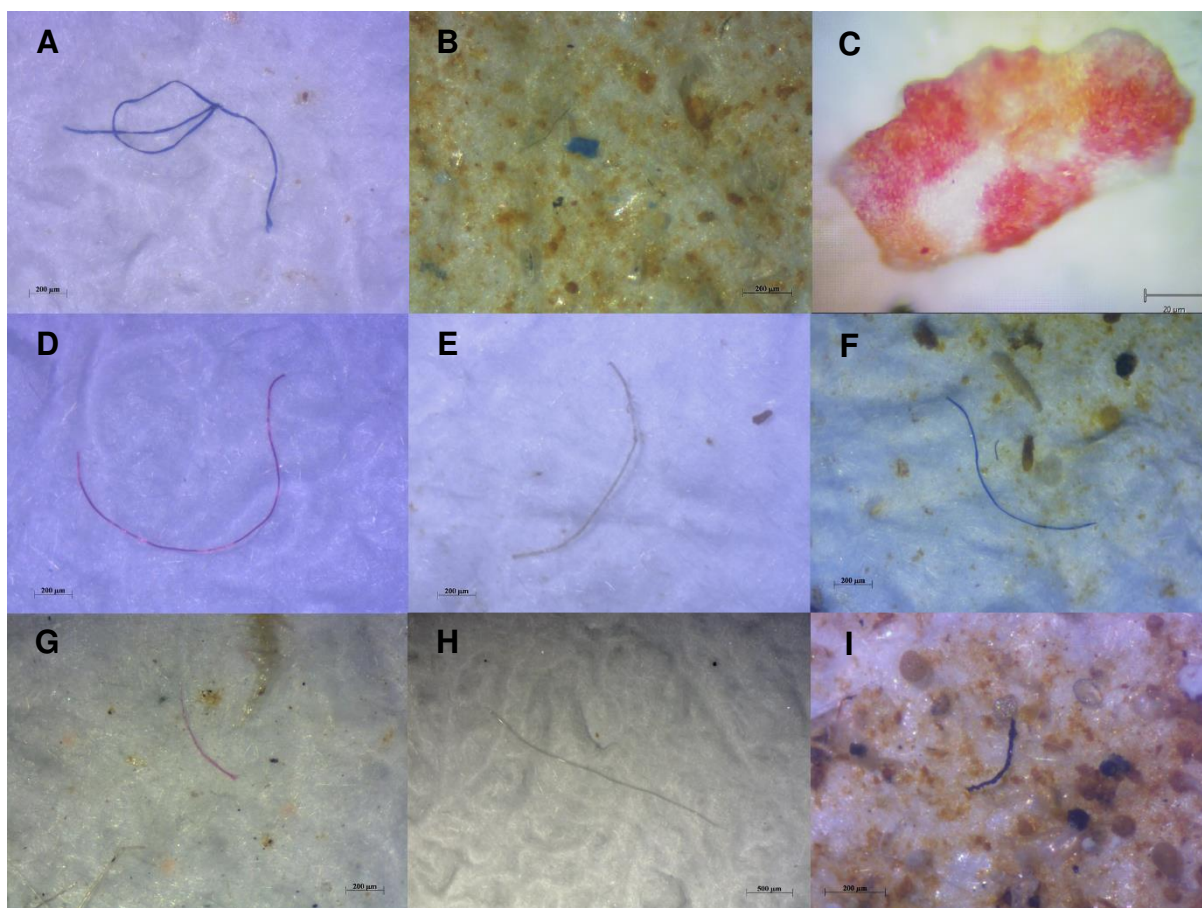
Para verificação da composição das partículas identificadas inicialmente, uma amostra (entre 20% e 30% das partículas quantificadas) das partículas suspeitas foi analisada por espectroscopia Raman. Destas, obteve-se uma concentração média de 0,02 MPs/L no ponto 1 e 0,06 MPs/L no ponto 2. Fibras orgânicas e outras partículas também foram encontrados, com concentrações médias de 0,02 part./L nos pontos 1 e 2.

Portanto, o número de partículas confirmadas como MPs seguiu a tendência das partículas quantificadas como suspeitas, sendo o ponto 2 com maior concentração de partículas do que o ponto 1.

#### 5.4.2.1. Caracterização das partículas

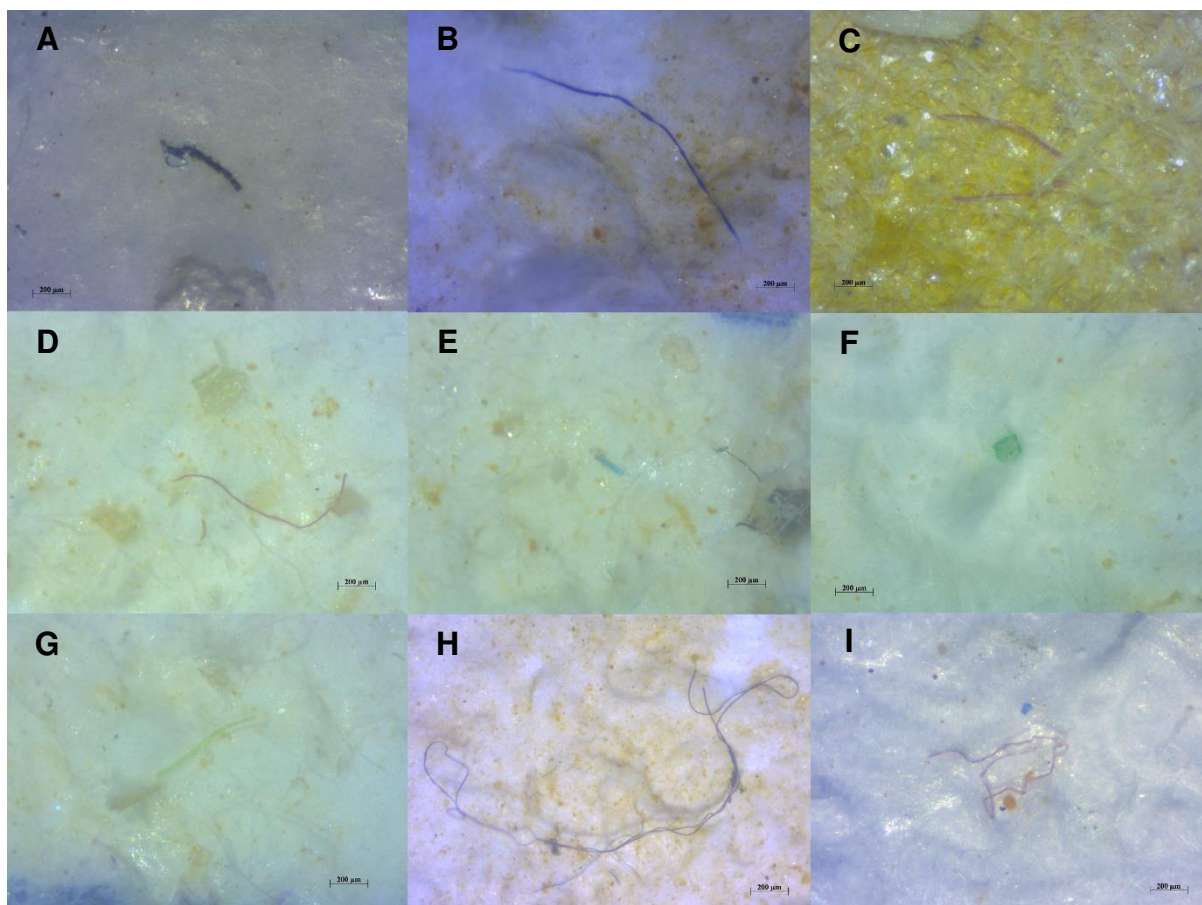
As Figuras 31 e 32 apresentam alguns exemplos de partículas encontradas nas amostras de água da lagoa e do RSB.

Figura 31 – Partículas encontradas nas amostras de água da lagoa: (A e F) poliéster; (B e C) poliestireno; (D) celulose; (E) material vegetal; (G) algodão; (H) fibra de vidro; (I) material não identificado



Fonte: A autora.

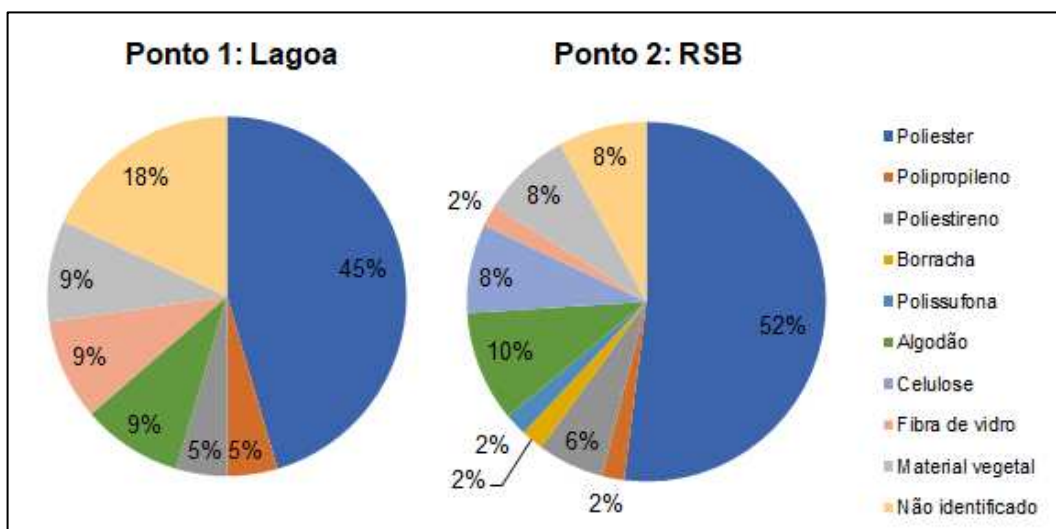
Figura 32 – Partículas encontradas nas amostras de água do RSB: (A, B, C e D) poliéster; (E e F) poliestireno; (G) polissulfona; (H e I) algodão



Fonte: A autora.

A Figura 33 apresenta a distribuição das partículas por tipo de material encontrado, o que inclui as partículas de microplásticos e outras partículas determinadas com a espectroscopia Raman.

Figura 33 – Distribuição de partículas por composição



Nos dois pontos de coleta, a maioria das partículas encontradas foram fibras de poliéster, sendo que o ponto 2 apresentou maior percentual (52%) em relação ao ponto 1 (45%). Os demais microplásticos encontrados nos pontos 1 e 2 foram: polipropileno (5 e 2%), poliestireno (5 e 6%), borracha e polissufona (2% cada, apenas no ponto 2).

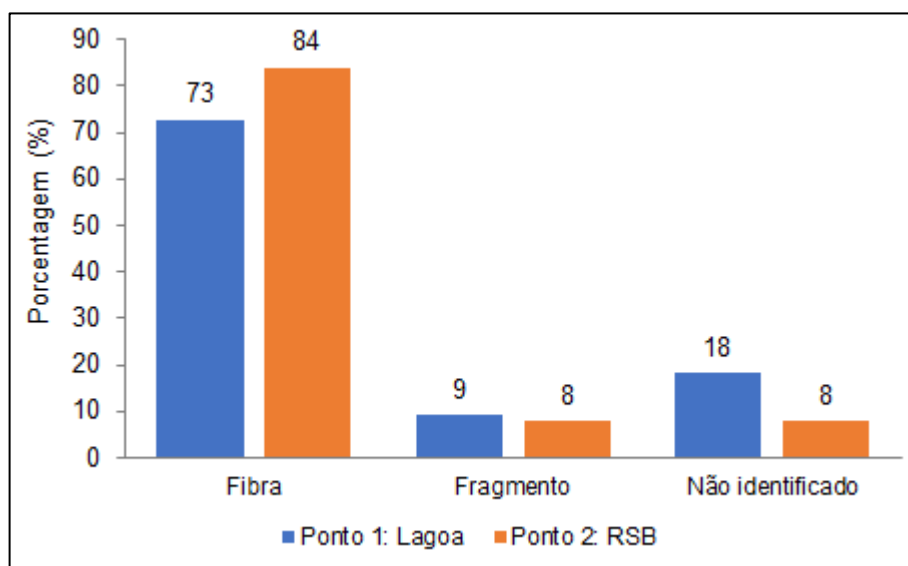
Resultados semelhantes foram reportados em outros estudos com esgotos. As fibras encontradas foram constituídas, principalmente, por poliéster e PET, e em menores proporções por PA. Dentre as demais partículas encontradas, o PE foi o principal polímero reportado, seguido do PP (LARES et al., 2018; LESLIE et al., 2017; MASON et al., 2016; SUN et al., 2019; TALVITIE et al., 2017b). Conforme apresentado anteriormente, a proporção de partículas de PP foi baixa neste estudo (5 e 2%), e partículas de PE e PA não foram identificadas.

Em amostras de água superficial e sedimentos, PP, PE e PS foram os polímeros mais abundantes (XU et al., 2020). PET e PVC também foram relatados como polímeros comuns nesse tipo de amostras (KLEIN et al., 2015; SIGHICELLI et al., 2018; WANG et al., 2017b; ZHANG et al., 2016).

Além dos microplásticos, também foram encontradas partículas de algodão (9 e 10%), celulose (2%, apenas no ponto 2), material vegetal (9 e 8%) e fibras de vidro (9 e 2%). O material vegetal encontrado consiste em partículas que, visualmente, apresentaram características semelhantes às de microplásticos. As fibras de vidro consistem em fibras que se desprenderam dos filtros usados no processamento das amostras, nas etapas de filtração e identificação visual.

A Figura 34 apresenta a distribuição das partículas por morfologia. Dois formatos de partículas foram encontrados, sendo eles fibras e fragmentos. Para algumas partículas, não foi possível definir um formato característico, devido à dificuldade de visualização nos filtros avaliados.

Figura 34 – Distribuição de partículas por morfologia



As fibras corresponderam pela maior parte das partículas encontradas, com 73 e 84% para os pontos de coleta 1 e 2, respectivamente. Estas fibras, foram compostas principalmente por partículas de poliéster e, em menor proporção, partículas de algodão e celulose. O percentual de fragmentos encontrados foi de 9 e 8%, nos pontos 1 e 2, sendo as partículas compostas por polipropileno e poliestireno.

O processo de lavagem de roupas é uma das fontes de lançamento de grandes quantidades de fibras nas redes de esgotos. Estas fibras, em muitos casos, são constituídas de materiais sintéticos, principalmente poliéster, amplamente utilizado na fabricação de tecidos, artigos de confecção, entre outros itens (BARBOSA et al., 2004). Estudo realizado por Browne et al. (2011) sugere que os efluentes de esgotos domésticos contribuem de forma significativa para o lançamento de microfibras no ambiente. Como resultado, é comum a maior ocorrência de fibras nos esgotos domésticos e águas superficiais contaminadas esse tipo de efluente (BRETAS ALVIM et al., 2020; SUN et al., 2019).

Bretas Alvim et al. (2020) identificaram micropartículas em amostras de esgotos primário, secundário, e lodo de sistema de lodos ativados, e verificaram que

mais de 90% das partículas encontradas foram microfibras. Fragmentos também foram reportados, porém em menores proporções.

Alguns estudos com amostras de água superficial também reportaram as fibras como a forma predominante das partículas (ANDERSON et al., 2017; BALDWIN et al., 2016; DI; WANG, 2018; MILLER et al., 2017; SU et al., 2016; WANG et al., 2017b). A predominância de fragmentos foi reportada por Olivatto (2017) em amostras de água superficial da Baía de Guanabara, e por Sighicelli et al. (2018), em amostras de água dos Lagos subalpinos da Itália. Outras formas diversas também têm sido relatadas em amostras de água e sedimentos, dentre elas: flocos, filmes, fragmentos, espuma, linhas, esferas, pellets e grânulos (ANDERSON et al., 2017; KLEIN et al., 2015; MASON et al., 2016; SU et al., 2016; WANG et al., 2017b; ZHANG et al., 2016).

Os resultados encontrados neste estudo foram discrepantes daqueles reportados por Castro (2019), em seu estudo com amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu. Dentre as partículas quantificadas, a autora reportou que 39% foram constituídas de fragmentos, 28% de fibras, 26% filmes e 7% esferas. No entanto, conforme já mencionado anteriormente, as condições de coleta (volume e local de amostragem) foram diferentes do estudo atual. Estas condições, bem como os procedimentos adotados no processamento das amostras na identificação e quantificação das partículas na identificação visual, poderiam interferir nos resultados reportados, o que torna difícil a comparação entre os resultados dos dois estudos.

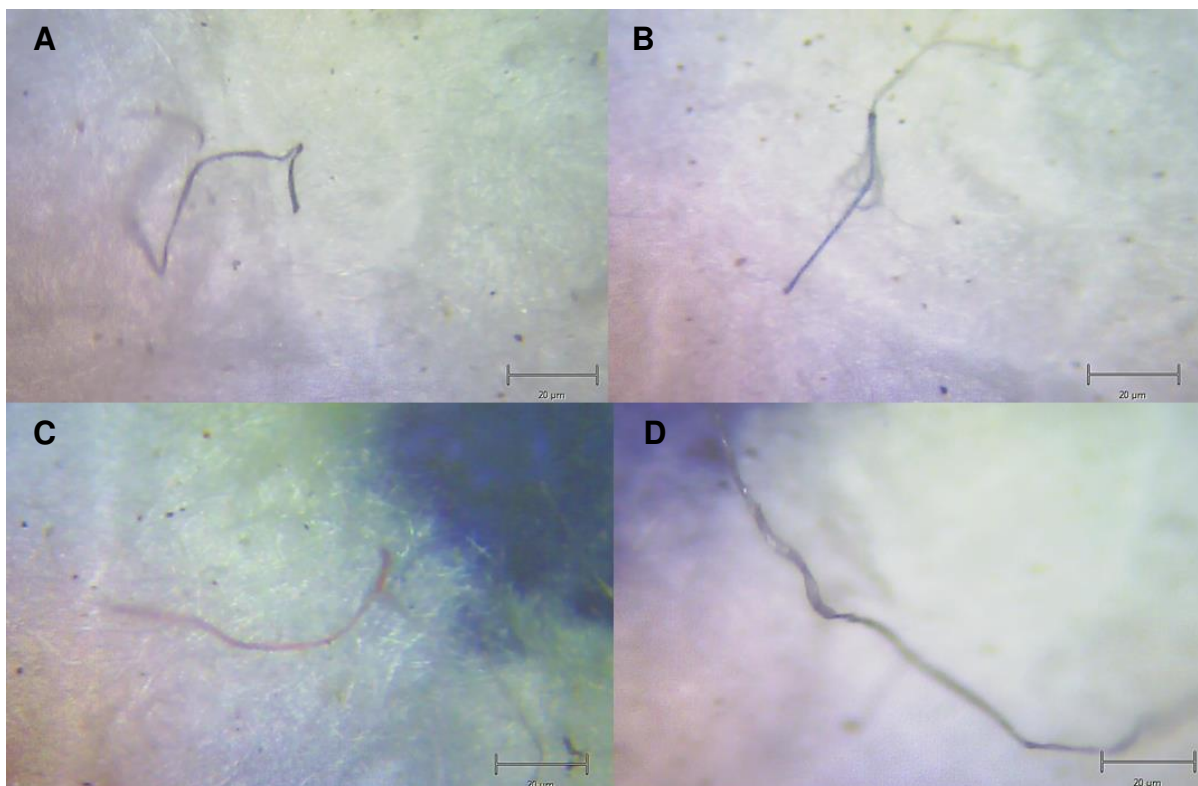
Em termos de coloração, as cores predominantes foram o azul, preto e vermelho, mas algumas partículas verdes também foram encontradas. As cores azul e preta também foram reportadas como predominantes nos estudos de Bretas Alvim et al. (2020), Miller et al. (2017) e Su et al. (2016), que também relataram a ocorrência de partículas vermelhas, e outras cores como verde, roxo e transparente, em menores proporções.

#### 5.4.2.2. Avaliação dos brancos do ar

Dentre os filtros expostos como brancos do ar, apenas um filtro usado durante a manipulação das amostras da etapa 4 apresentou partículas suspeitas de constituírem microplásticos. O restante permaneceu branco ou com poucas partículas identificadas visualmente como não plásticas.

No total, nove partículas foram contabilizadas, e quatro delas são mostradas na Figura 35. As cores predominantes foram o preto, cinza e azul. Uma partícula (figura 35 C) apresentou coloração vermelha.

Figura 35 – Partículas identificadas nos filtros brancos do ar



Fonte: A autora.

Todas as partículas foram submetidas à espectroscopia Raman para verificar sua composição. Uma partícula (Figura 35 D) apresentou correspondência com material plástico (PE-co-PP), enquanto o restante não apresentou correspondência significativa com nenhum espectro da base de dados utilizada. Portanto, o restante das partículas foi considerado como material não identificado.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir deste estudo, verificou-se que a digestão química com  $H_2O_2$  resultou em algumas alterações na forma física do PA e nos espectros Raman do PA, PE e PVC. Na análise estatística, obteve-se que o tratamento com  $H_2O_2$  30% resultou em menos alterações nos tamanhos das partículas. Tendência similar foi observada na análise dos espectros Raman, pois o tratamento com  $H_2O_2$  35% provocou maiores alterações na assinatura das partículas, em comparação à concentração de 30%. Apesar das alterações observadas, os polímeros não foram descaracterizados pelos tratamentos, sendo que sua identificação física e química dos ainda foi possível.

Além disso, a eficiência de remoção de matéria orgânica com  $H_2O_2$  foi relativamente baixa para os protocolos 1a e 1b (59,6 e 50,6%), quando comparada a estudos similares. Entretanto, para os protocolos com o reagente Fenton (2a e 2b), não foi possível determinar a eficiência, devido a precipitação dos reagentes durante o processamento das análises.

A partir da análise estatística, da espectroscopia Raman, e da eficiência de remoção de material orgânico, o tratamento com  $H_2O_2$  30% foi considerado o melhor tratamento, pois resultou em menos alterações nos polímeros e maior percentual de remoção de SST. O tratamento apresentou ainda uma eficiência de recuperação dos polímeros entre 90 e 100% de recuperação, em amostras de esgoto doméstico.

As concentrações de MPs obtidas nas amostras de água da lagoa e do RSB foram, respectivamente, 0,02 e 0,06 MPs/L. Em ambos os locais, as fibras de poliéster foram os MPs predominantes, sendo que o RSB apresentou maior percentual (52%) em relação à lagoa (45%). Além do poliéster, os outros polímeros mais encontrados foram o PS e PP, porém em proporções menores.

A predominância de fibras dentre as partículas encontradas pode ser causada, principalmente, pela contribuição de esgotos que ocorre no RSB, enquanto as demais partículas plásticas poderiam estar associadas também ao descarte inadequado de resíduos sólidos no ribeirão.

Durante a realização do estudo, foram constatadas algumas limitações, dentre elas: (i) ausência de equipamentos e ambiente preparados para processamento das amostras sem riscos de contaminação; (ii) ausência de metodologia definida para realização da caracterização física e das análises por espectroscopia Raman; (iii)

poucas amostras coletadas, devido à limitação de tempo disponível na pesquisa e (iv) dificuldades de acesso a locais de coleta no RSB.

Diante disso, são apresentadas as seguintes sugestões para estudos futuros: (i) testar outros métodos de digestão química, a exemplo do reagente NaDS; (ii) testar os métodos de digestão química com variações em outros parâmetros, como o tempo de digestão, a proporção de volumes de reagente/volume de amostra, a temperatura e o pH; (iii) analisar a eficiência de recuperação da etapa de separação por densidade; (iv) analisar a influência da temperatura nos tratamentos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (v) campanha de amostragem com mais dias, locais de coleta e variações sazonais; (vi) condições otimizadas no laboratório para processamento das amostras e (vii) definição de metodologia estatística para a caracterização física e química das partículas.

## REFERÊNCIAS

- ABIDLI, S.; TOUMI, H.; LAHBIB Y.; EL MENIF, N. T. The First Evaluation of Microplastics in Sediments from the Complex Lagoon-Channel of Bizerte (Northern Tunisia). **Water Air Soil Pollut**, v. 228, 262, 2017. DOI <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3439-9>
- ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil 2021 [s.l: s.n.]. Disponível em: < <https://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2021/>> Acesso em: 21 nov. 2022.
- ANDERSON, P. J.; WARRACK, S.; LANGEN, V.; CHALLIS, J. K.; HANSON, M. L.; RENNIE, M. D. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 223–231, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.072>
- ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- ANGER, P. M.; VON DER ESCH, E.; BAUMANN, T.; ELSNER, M.; NIESSNER, R.; IVLEVA, N. P. Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 109, p. 214-226, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.010>.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. Washington: APHA, 2017.
- ARNHOLD, E. easyanova-package. Analysis of Variance and Other Important Complementary Analyses. R package version 8.0. 2022.
- ARTHUR, C.; BAKER, J.; BAMFORD, H. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. Sept 9 -11, 2008. **NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30**, 2009.
- BALDWIN, A. K.; CORSI, S. R.; MASON, S. A. Plastic Debris in 29 Great Lakes Tributaries: Relations to Watershed Attributes and Hydrology. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 19, p. 10377–10385, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02917>
- BARBOSA, M. C.; ROSA, S. E. S.; CORREA, A. R.; DBORSAK, P.; GOMES, G. Setor de fibras sintéticas e suprimentos de intermediários petroquímicos. **BNDES Setorial**, v. 20, p. 77–126, 2004. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2493>> Acesso em: 20 nov. 2020.
- BELONI, M. C. L.; KOKKO, M.; SARLIN, E. Degradation of common polymers in sewage sludge purification process developed for microplastic analysis. **Environmental Pollution**, v. 269, 116235, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116235>.

BEZERRA, N. R. Aplicação de redes bayesianas na identificação de perigos em sistemas de abastecimento de água para consumo humano: Estudo de caso no município de Viçosa. 2011. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

BRETAS ALVIM, C.; BES-PIÁ, M. A.; MENDOZA-ROCA, J. A. Separation and identification of microplastics from primary and secondary effluents and activated sludge from wastewater treatment plants. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, 126293, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126293>

BRITO, C. D. A. Microplásticos na plataforma continental do Ceará: Desembocaduras dos rios Cocó e Ceará. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Oceanografia, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE, 42 f., 2008.

BROWNE, M. A.; CRUMP, P.; NIVEN, S. J.; TEUTEN, E.; TONKIN, E.; GALLOWAY, T.; THOMPSON, R. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 9175 - 9179, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/es201811s>

CARR, S. A.; LIU, J.; TESORO, A. G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 91, p. 174–182, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>

CASTRO, D. G. Microplástico: potencial tóxico e presença no Ribeirão São Bartolomeu. Monografia. Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 68 f., 2019.

CLAESSENS, M.; VAN CAUWENBERGHE, L.; VANDEGEHUCHTE, M., B.; JANSSEN, C. R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 227–233, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>

COLE, M.; LINDEQUE, P.; HALSBAND, C.; GALLOWAY, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 2588–2597, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>

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, 4528, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep04528>

DA LUZ, J. A. Caracterização de microplásticos em conteúdos de tratos gastrointestinais de peixes do estuário do rio Tramandaí – litoral norte do rio grande do sul através de digestão de tecidos biológicos. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Ciências Biológicas: Gestão Ambiental Marinha e Costeira, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 49 f., 2018.

DI, M.; WANG, J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 1620–1627, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.150>

DRIS, R.; GASPERI, J.; ROCHER, V.; SAAD, M.; RENAULT, N.; TASSIN, B. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. **Environmental Chemistry**, v. 12, p. 592–599, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1071/EN14167>

FENG, Z.; ZHENG, L.; LIU, J. Classification of household microplastics using a multi-model approach based on Raman spectroscopy. **Chemosphere**, v. 325, p. 138312, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138312>

FRIAS, J. P. G. L.; NASH, R. Microplastics: Finding a consensus on the definition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 138, p. 145–147, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>

GESAMP. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. (Kershaw, P. J., ed.). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). **Rep. Stud. GESAMP No. 90**, 96 p. 2015.

GIGAULT, J.; HALLE, A. L.; BAUDRIMONT, M.; PASCAL, P. -Y.; GAUFFRE, F.; PHI, T.-L.; EL HADRI, H.; GRASSL, B.; REYNAUD, S. Current opinion: What is a nanoplastic? **Environmental Pollution**, v. 235, p. 1030–1034, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>

GONG, J.; XIE, P. Research progress in sources, analytical methods, eco-environmental effects, and control measures of microplastics. **Chemosphere**, v. 254, p. 126790, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126790>

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. DOI: <https://doi.org/10.1021/es2031505>

HORTON, A. A.; SVENDSEN, C.; WILLIAMS, R. J.; SPURGEON, D. J.; LAHIVE, E. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 218–226, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>

HURLEY, R. R.; LUSHER, A. L.; OLSEN, M.; NIZZETTO, L. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 13, p. 7409–7417, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>

KARLSSON, T. M.; VETHAAK, A. D.; ALMROTH, B. C.; ARIESE, F.; VAN VELZEN, M.; HASSELLÖV, M.; LESLIE, H. A. Screening for microplastics in sediment, water,

marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, n. 1–2, p. 403–408, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.081>

KAY, P.; HISCOE, R.; MOBERLEY, I.; BAJIC, L.; MCKENNA, N. Wastewater treatment plants as a source of microplastics in river catchments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 20, p. 20264–20267, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2070-7>

KLEIN, S.; WORCH, E.; KNEPPER, T. P. Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the rhine-main area in Germany. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 10, p. 6070–6076, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00492>

KOELMANS, A. A.; BESSELING, E.; SHIM, W. J. Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. Ca In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. (Eds.). **Marine Anthropogenic Litter**. Springer, Cham. p. 325–340. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12)

KRAUSE, S.; BARANOV, V.; NEL, H. A.; DRUMMOND, J. D.; KUKKOLA, A.; HOELLEIN, T.; SMITH, G. H. S.; LEWANDOWSKI, J.; BONET, B.; PACKMAN, A. I.; SADLER, J.; INSHYNA, V.; ALLEN, S.; ALLEN, D.; SIMON, L.; MERMILLOD-BLONDIN, F.; LYNCH, I. Gathering at the top? Environmental controls of microplastic uptake and biomagnification in freshwater food webs. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115750, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115750>

KÜHN, S.; BRAVO REBOLLEDO, E. L.; VAN FRANEKER, J. A. Deleterious Effects of Litter on Marine Life. In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. (Eds.). **Marine Anthropogenic Litter**. Springer, Cham. p. 75–116. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_4)

KUKKOLA, A.; KRAUSE, S.; LYNCH, I.; SMITH, G. H. S.; NEL, H. Nano and microplastic interactions with freshwater biota – Current knowledge, challenges and future solutions. **Environmental Internacional**, v. 152, p. 106504, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106504>

LARES, M.; NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M.; SILLANPÄÄ, M. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. **Water Research**, v. 133, p. 236–246, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>

LARKIN, P. Introduction. Infrared and Raman Spectroscopy, p. 1–5, 2011. DOI: [10.1016/b978-0-12-386984-5.10001-1](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386984-5.10001-1)

LEBRETON, L. C. M.; VAN DER ZWET, J.; DAMSTEEG, J. W.; SLAT, B.; ANDRADY, A.; REISSER, J. River plastic emissions to the world's oceans. **Nature Communications**, v. 8, 15611, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>

LESLIE, H. A.; BRANDSMA, S. H.; VAN VELZEN, M. J. M.; VETHAAK, A. D. Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam

canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. **Environment International**, v. 101, p. 133–142, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>

LENZ, R.; ENDERS, K.; STEDMON, C. A.; MACKENZIE, D. M. A.; NIELSEN, T. G. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, p. 82–91 20215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.026>.

LI, C.; BUSQUETS, R.; CAMPOS, L. C. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 707, p. 135578, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135578>

LI, J.; LIU, H.; PAUL CHEN, J. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. **Water Research**, v. 137, p. 362–374, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>

LIU, B.; JIANG, Q.; QIU, Z.; LIU, L.; WEI, R.; ZHANG, X.; XU, H. Process analysis of microplastic degradation using activated PMS and Fenton reagents. **Chemosphere**, v. 298, 134220, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134220>

LIMA, A. R. A.; COSTA, M. F.; BARLETTA, M. Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary. **Environmental Research**, v. 132, p. 146–155, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.03.031>

LÖDER, M. G. J.; KUZCERA, M.; MINTENING, S.; LORENZ, C.; GERDTS, G. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. **Environmental Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 563–581, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1071/EN14205>

LÖDER, M. G. J.; IMHOF, H. K.; LADEHOFF, M.; LÖSCHEL, L. A.; LORENZ, C.; MINTENING, S.; PIEHL, S.; PRINPKE, S.; SCHRANK, I.; LAFORSCH, C.; GERDTS, G. Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 24, p. 14283–14292, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03055>

MAGALHÃES, A. B. S. de. Ocorrência de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água para consumo humano no município de Viçosa-MG. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 127 f., 2007.

MANI, T.; HAUK, A.; WALTER, U.; BURKHARDT-HOLM, P. Microplastics profile along the Rhine River. **Scientific Reports**, v. 5, 17988, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep17988>

MANO, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia. 2a reimpressão, **Ed. Edgard Blücher Ltda**. São Paulo - SP, 175 p., 2000.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. 2a edição revista e ampliada, **Ed. Edgard Blücher Ltda**. São Paulo - SP, 191 p., 2004.

MASON, S. A.; GARNEAU, D.; SUTTON, R.; CHU, Y.; EHMANN, K.; BARNES, J.; FINK, P.; PAPA ZISSIMOS, D.; ROGERS, D. L. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 1045–1054, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>

MASURA, J.; BAKER, J.; FOSTER, G.; ARTHUR, C. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments, vol. 48, **NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R**, 2015.

MENG, Y.; KELLY, F. J.; WRIGHT, S. L. Advances and challenges of microplastic pollution in freshwater ecosystems: A UK perspective. **Environmental Pollution**, v. 256, p. 113445, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113445>

MENGES, F. Spectragryph - Optical Spectroscopy Software. Disponível em: <https://www.effemm2.de/spectragryph/index.html>. Acesso em março de 2023.

MESQUITA, T. C. R. Tratamento descentralizado de esgotos sanitários em sistemas constituídos por tanques sépticos e filtros anaeróbios. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 209 f., 2019.

MICHIELSSEN, M. R.; MICHIELSSEN, E. R.; NI, J.; DUHAIME, M. B. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 2, n. 6, p. 1064–1073, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6EW00207B>

MILLER, R. Z.; WATTS, A. J. R.; WINSLOW, B. O.; GALLOWAY, T. S.; BARROWS, A. P. W. Mountains to the sea: River study of plastic and non-plastic microfiber pollution in the northeast USA. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 1, p. 245–251, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.028>

MINTENIG, S. M.; INT-VEEN, I.; LÖDER, M. G. J.; PRIMPKE, S.; GERDTS, G. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. **Water Research**, v. 108, p. 365–372, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>

MURPHY, F.; EWINS, C.; CARBONNIER, F.; QUINN, B. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 11, p. 5800–5808, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>

NAVA, V.; FREZZOTTI, M. L.; LEONI, B. Raman Spectroscopy for the Analysis of Microplastics in Aquatic Systems. **Applied Spectroscopy**, v. 75(11), p. 1341–1357, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1177/00037028211043119>

NOMOTO, T. Color-Observable Simple Raman Spectroscope for Live Exhibitions Using a Consumer Digital Camera. **Journal of Chemical Education**, v. 98, p. 3356–3361, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00584>

NUELLE, M. -T.; DEKIFF, J. H.; REMY, D.; FRIES, E. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 161–169, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>

OLIVATTO, G. P. Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara. Dissertação (mestrado). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 155 f., 2017.

PEGADO, T. S. S.; SCHMID, K.; WINEMILLER, K. O.; CHELAZZI, D.; CINCINELLI, A.; DEI, L.; GIZARIZZO, T. First evidence of microplastic ingestion by fishes from the Amazon River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, n. June, p. 814–821, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.035>

PLASTICS EUROPE. PLASTICS - THE FACTS 2022. 2022. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>> Acesso em: 12 maio 2023.

PRATA, J. C.; COSTA, J. P.; GIRÃO, A. V.; LOPES, I.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples. **Science of The Total Environment**, v. 686, p. 131-139, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.456>

REZANIA, S.; PARK, J.; MD DIN, M. F.; TAIB, S. M.; TALAIEKHOZANI, A.; YADAV, K. K.; KAMYAB, H. Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 191–208, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.022>

ROCHA-SANTOS, T.; DUARTE, A. C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 65, p. 47–53, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>

SIGHICELLI, M.; PIETRELLI, L.; LECCE, F.; IANNILLI, V.; FALCONIERI, M.; COSCIA, L.; DI VITO, S.; NUGLIO, S.; ZAMPETTI, G. Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 645–651, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.008>

SILVA-CAVALCANTI, J. S.; SILVA, J. D. B.; FRANÇA, E. J.; ARAÚJO, M. C. B.; GUSMÃO, F. Microplastics ingestion by a common tropical freshwater fishing resource. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 218–226, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.068>

SILVEIRA, T. F.; DA ROCHA, C. M.; MAFFESSIONI, D. Avaliação quali-quantitativa da ocorrência de microplásticos no estuário Tramandaí-Armazém, RS. 9º Salão Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão, Porto Alegre - RS, 2019.

SIMON, M.; VAN ALST, N.; VOLLERTSEN, J. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FTIR) imaging. **Water Research**, v. 142, p. 1–9, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO – SNIS. Série História, 2021. Site institucional. Disponível em: <http://app4.mdr.gov.br/serieHistorica/>. Acesso em: 15 set. 2023.

STOLTE, A.; FORSTER, S.; GERDTS, G.; SCHUBERT, H. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 216–229, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.022>

SU, L.; XUE, Y.; LI, L.; YANG, D.; KOLANDHASAMY, P.; LI, D.; SHI, H. Microplastics in Taihu Lake, China. **Environmental Pollution**, v. 216, p. 711–719, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>

SUN, J.; DAI, X.; WANG, Q.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; NI, B. -J. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. **Water Research**, v. 152, p. 21–37, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>

TAGG, A. S.; SAPP, M.; HARRISON, J. P.; OJEDA, J. J. Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FTIR Imaging. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 12, p. 6032–6040, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00495>

TAGG, A. S.; HARRISON, J. P.; JU-NAM, Y.; SAPP, M.; BRADLEY, E. L.; SINCLAIR, C. J.; OJEDA, J. J. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. **Chemical Communications**, v. 53, n. 2, p. 372–375, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CC08798A>

TALVITIE, J.; MIKOLA, A.; KOISTINEN, A.; SETÄLÄ, O. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 123, p. 401–407, 2017a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>

TALVITIE, J.; MIKOLA, A.; SETÄLÄ, O.; HEINONEN, M.; KOISTINEN, A. How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 109, p. 164–172, 2017b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.046>

THOMPSON, R. C. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. In: BERGMANN, M.; LARS, G.; MICHAEL, K. (Eds.). **Marine Anthropogenic Litter**. Springer, Cham. p. 185–200. 2015. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7)

VENDEL, A. L.; BESSA, F.; ALVES, V. E. N.; AMORIM, A. L. A.; PATRÍCIO, J.; PALMA, A. R. T. Widespread microplastic ingestion by fish assemblages in tropical

estuaries subjected to anthropogenic pressures. **Marine Pollution Bulletin**, v. 117, n. 1–2, p. 448–455, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.081>

WANG, J.; PENG, J.; TAN, Z.; GAO, Y.; ZHAN, Z.; CHEN, Q.; CAI, L. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals. **Chemosphere**, v. 171, p. 248–258, 2017a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.074>

WANG, W.; NDUNGU, A. W.; LI, Z.; WANG, J. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 1369–1374, 2017b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>

XU, C.; ZHANG, B.; GU, C.; SHEN, C.; YIN, S.; AAMIR, M.; LI, F. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. June, p. 123228, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123228>

YAO, L.; HUI, L.; YANG, Z.; CHEN, X.; XIAO, A. Freshwater microplastics pollution: Detecting and visualizing emerging trends based on Citespace II. **Chemosphere**, v. 245, p. 125627, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125627>

ZHANG, K.; SU., J; XIONG, X.; WU, X.; WU, C.; LIU, J. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 450–455, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.048>

ZIAJAHROMI, S.; NEALE, P. A.; RINTOUL, L.; LEUSCH, F. D. L. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. **Water Research**, v. 112, p. 93–99, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

**APÊNDICE A - Caracterização de MPs em amostras de águas superficiais e sedimentos em diferentes estudos**

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Rio Reno, Europa	Água	Rede de manta (300 µm)	Enzimas + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% FTIR  Inspeção visual	Média: 893.000 p/km <sup>2</sup> Máxima: 3.900.000 p/km <sup>2</sup>	45,2% esferas opacas 37,5% fragmentos 13,2% esferas transparentes 2,5% fibras 1,1% outros	29,7% PS 16,9% PP 13,6% outros 9,3% acrilato 5,1% poliéster 1,7% PVC		Mani et al. (2015)
Tributários dos Grandes Lagos, EUA	Água	Rede Neuston (333 µm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fe (II) (oxidação de peróxido úmido) Inspeção visual	Média: 4,2 p/m <sup>3</sup>  Máxima: 32 p/m <sup>3</sup>	71% fibras/linhas 17% fragmentos 8% espuma 3% filmes 2% pellets/esferas		2% > 4750 µm 26% 1000 - 4750 µm 72% 355 - 990 µm	Baldwin et al. (2016)
Lago Taihu, China	Água, sedimentos e organismos	Rede de plâncton (333 µm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% Separação por densidade com NaCl  Inspeção visual µ-FTIR SEM/EDS	Mínima: 10.000 p/km <sup>2</sup> Máxima: 6.800.000 p/km <sup>2</sup>	48-84% fibras, filmes, pellets e fragmentos em menor proporção  Partículas azuis predominantes nas amostras da rede de plâncton e água superficial (50-63%)  Partículas brancas e transparentes predominantes nos sedimentos e organismos (29-44%)  Outras cores: pretas, vermelhas, amarelas e verdes	Celofane, PE, PET, poliéster, ácido tereftálico, PP	333-1000 µm predominantes nas amostras da rede de plâncton  100-1000 µm predominantes na água, sedimentos e organismos	Su et al. (2016)
		Amostrador de Aço		Mínima: 3.400 p/m <sup>3</sup> Máxima: 25.800 p/m <sup>3</sup>				
		Amostrador Peterson (sedimentos)		Mínima: 11 p/kg sedimento seco  Máxima: 234,6 p/kg sedimento seco				

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Lago remotos no platô do Tibet, China	Sedimento	Quadrantes de sedimentos peneira com 1 mm	Separação por densidade com $\text{CHKO}_2$  Inspeção visual Raman SEM	Máxima: 563 p/m <sup>2</sup>	Folhas, linhas, fragmentos e espuma	PE, PP (predominantes), PET e PVC	1 - 5 mm (mais abundante)  0,5 - 1 mm  <0,5 mm	Zhang et al. (2016)
Lagoa de Bizerta, Tunísia	Sedimento	Espátula de aço inoxidável	Separação por densidade com NaCl  Inspeção visual	Média: 7.960 p/kg de sedimento seco  Máxima: 18.000 p/kg de sedimento seco	Fibras e fragmentos Maioria fibras transparentes, brancas, azuis, vermelhas, verdes e pretas Fragmentos azuis, verdes, pretos e vermelhos		0,3 - 5 mm  Tamanho médio: fibras (1,39 mm) e fragmentos (0,51 mm)	Abidli et al. (2017)
Lago Winnipeg, Canadá	Água	Manta trawl (333 µm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Fenton Inspeção visual SEM-EDS	Média: 193.000 p/km <sup>2</sup> Máxima: 748.000 p/km <sup>2</sup>	Fibras, fragmentos, filmes e espuma			Anderson et al. (2017)
Tributários do Rio Tâmisa, Reino Unido	Sedimento	Colher de aço inoxidável	Flotação com ZnCl <sub>2</sub> Inspeção visual Raman	Média: 332 p/kg sedimento  Máximo: 660/k g sedimento	49,3% fragmentos 47,4% fibras 3,3% filmes	PET, PP, Poli(aril sulfona), PE, PS e PVC, compostos de acrilonitrila/ PMMA e PU/resina	2 - 4 mm  1 - 2 mm	Horton et al. (2017)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Rio Beijiang, China	Sedimento	Pá de aço inoxidável	Separação por densidade com NaCl Inspeção visual $\mu$ -FTIR SEM/EDS	178 - 544 p/kg sedimento		PE, PP, copolímero e outros		Wang et al. (2017a)
Rio Hudson, EUA	Água	Balde de metal	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% Inspeção visual $\mu$ -FTIR	Antropogênicas: 980 microfibras/m <sup>3</sup> Plásticas: 800 microfibras/m <sup>3</sup>	Microfibras Cores predominantes: azul, preto, transparente e vermelho	43% algodão 22% PET 22% fluoropolímero/ Teflon 7% PP 7% nitrocelulose/ argila	Tam. médio: 1,24 mm, com comprimento min. de 0,33 mm e máx. de 3,59 mm	Miller et al. (2017)
Canais de Amsterdã, Holanda	Água	Garrafas de vidro	Separação por densidade com NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% Inspeção visual FTIR	Média: 100.000 p/m <sup>3</sup> Máxima: 187.000 p/m <sup>3</sup>	Fibras, folhas e esferas		300 – 5000 $\mu$ m 10 - 300 $\mu$ m	Leslie et al. (2017)
	Sedimento	Amostrador de garras Van Veen		Média: 2.071 p/kg peso seco Máxima: 10.500 p/kg peso seco				
Águas superficiais urbanas de Wuhan, China	Água de 20 lagos e seções dos rios Yangtze e Hanjiang	20 L água (bomba), peneira com abertura de 50 $\mu$ m	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% Inspeção visual FTIR SEM	1.660 – 8.925 p/m <sup>3</sup>	52,9 - 95,6% fibras (forma predominante), grânulos, pellets e filmes Maioria partículas coloridas (50,4 - 86,9%) 24,7% transparentes	PET e PP (predominantes), PE, PA e PS	> 80% com < 2 mm	Wang et al. (2017b)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Rio Yangtze, China	Água	25 L água superficial (bomba), peneira de aço com abertura de 48 µm	Separação por densidade em duas etapas (NaCl e NaI) para os sedimentos e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%  Inspeção visual µ-Raman SEM/EDS	1.597 – 12.611 p/m <sup>3</sup>  Média: 4.703 p/m <sup>3</sup>	28,6 - 90,5 % fibras 2,4 - 72,2 % fragmentos 0,4 - 56,3% pellets 0,5 - 5,2% filmes	38,5% PS 29,4% PP 21% PE Outros: PC, PVC, copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila	79,8% < 1mm	Di; Wang (2018)
	Sedimento	1 L sedimento (amostrador de garas Van Veen)		25 - 300 p/kg peso úmido  Média: 82 p/kg peso úmido	33,9 - 100% fibras 5,3 - 52,9% fragmentos 3,4 - 18,8% pellets		Tamanho mais frequente (1,7 - 77,8%) 0,5 - 1 mm	
Lagos subalpinos italianos, Itália	Água	Manta trawl (300 µm)	Inspeção visual FTIR	Mínima: 4.000 p/km <sup>2</sup> Máxima: 57.000 p/km <sup>2</sup> Lago Iseo (média): 40.000 p/km <sup>2</sup> Lago Maggiore (média): 29.000 p/km <sup>2</sup> Lago Garda (média): 25.000 p/km <sup>2</sup>	73,7% fragmentos 18,4% bolas de isopor 3,4% filamentos 2,7% lâminas < 2% pellets	45% PE 18% EPS 15% PP 11% componentes fortemente degradados PVC, poliéster e outros em menor proporção		Sighicelli et al. (2018)

EPS - Poliestireno expandido; EVA - etileno-vinil-acetato; PA - poliamida; PC - policarbonato; PE - polietileno; PET - politereftalato de etileno; PMMA - polimetilmetacrilato; PP - polipropileno; PS - poliestireno; PU - poliuretano; PVC - policloreto de vinila; ATR-FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - Reflexão Total Atenuada; SEM/EDS - Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

## APÊNDICE B - Caracterização de MPs em rios e regiões estuarinas no Brasil

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p= partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Estuário Goiânia (PE)	Águas superficiais e de fundo	Rede de plâncton (300 µm)	Inspeção Visual	0,2604 p/m <sup>3</sup>  Densidade: 0,0713 p/m <sup>3</sup> (período seco) - 0,19 p/m <sup>3</sup> (período chuvoso)	41,08% partículas macias (branco, verde e azul)  29,11% lascas de tinta (azul, verde e amarelo)  28,42% partículas duras (branco, verde e azul)  1,4% fios (vermelho e azul)		Tamanho médio 2,23 mm	Lima et al. (2014)
Baia de Guanabara (RJ)	Água superficial	Rede de plâncton (300 µm)	H2O2 35% + Fenton Separação por densidade com NaCl Análise elementar (C:N:H) Inspeção Visual ATR-FTIR	Média: 10,71 p/m <sup>3</sup>	44,3 % fragmentos 33,7% filmes 12,7% fibras 4,3% grânulos 4% isopor <1% pellet e borracha	71,5% PE 23,8% PP 4% PS 0,6% PU	< 1 mm (classe mais abundante, com 34% em média)	Olivatto (2017)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p= partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Rio Pajeú, Serra Talhada (PE)	Peixes		Inspeção Visual	Total de 176 MPs nos peixes no intestino de 83% dos peixes  Média: 3,6 p/peixes	46,6% fibras 36% partículas macias 17,4% partículas duras		88,6 % < 5 mm	Silva-Cavalcanti et al. (2017)
Estuários da Paraíba e Mamanguape (PB)	Peixes	Rede de arrasto de praia (8 mm)	Inspeção Visual	Total de 205 MPs no trato gastrointestinal em 9% dos indivíduos Média: 1,06 p/indivíduo	90% fibras 6% filmes 4% fragmentos			Vendel et al. (2017)
Estuário do Rio Amazonas (PA)	Peixes	Redes de arrasto de fundo	Análise do conteúdo do trato digestivo  Inspeção Visual ATR-FTIR	Média: 1,75 p/indivíduo  Total de 228 MP no trato gastrointestinal 26 indivíduos com MP (13,7% da abundância total)	97,40% pellet 1,30% folheados 0,40% fragmentos 0,90% filamentos	97,4% PA  < 2 % PE	< 5 mm 0,38 - 4,16 mm  tamanho médio 1,82 mm	Pegado et al. (2018)
Estuário do Rio Tramandaí (RS)	Peixes		Digestão dos tecidos com KOH 10% Inspeção Visual FTIR	Total de 116 MP no trato gastrointestinal	99,14% fibras (52% preta, 17% azul, 12% branca) 0,86% fragmentos	PET e PA	~1 mm comprimento	Da Luz (2018)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p= partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
Estuário Tramandaí Armazém (RS)	Água superficial	Rede de plâncton (300 µm)	H2O2 30% + Fenton, Separação por densidade com soluções salinas e alcoólicas	Média: 0,4675 p/m <sup>3</sup>		54,91 % PE (34,35% PEAD e 20,56% PEBD) 28,27% PP 9,2% PET/PVC 7,09% OS		Silveira et al. (2019)
Ribeirão São Bartolomeu (MG)	Água superficial	100 L amostra, conjunto de peneiras de aço, menor abertura de 53 µm	Separação por densidade com NaCl e tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% Inspeção visual e espectroscopia Raman	Média: 2.320 p/m <sup>3</sup>	39% fragmentos 28% fibras 26% filmes 7% esferas		> 95% 1 mm - 53 µm 2% 5 - 2 mm e 2 - 1 mm	Castro (2019)

EPS - Poliestireno expandido; EVA - etileno-vinil-acetato; PA - poliamida; PC - policarbonato; PE - polietileno; PEAD - polietileno de alta densidade; PEBD - polietileno de baixa densidade; PET - politereftalato de etileno; PMMA - polimetilmetacrilato; PP - polipropileno; PPO - Polioxifenileno; PS - poliestireno; PU - poliuretano; PUR - poliuretano rígido; PVC - policloreto de vinila; SAN - estireno acrilonitrilo; ATR-FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - Reflexão Total Atenuada; SEM/EDS - Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

### APÊNDICE C - Caracterização de MPs em estações de tratamento de efluentes

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
ETE, Rio Clyde, Glasgow, Escócia	Efluente após peneiramento grosso, de areia e graxa, primário e final	Baldes de aço Peneira de aço com malha de 65 µm	Inspeção visual FTIR	Média afluente (após peneira): 15.700 p/m <sup>3</sup>  Média efluente final: 250 p/m <sup>3</sup>	Fração líquida 67,3 % flocos 18,5% fibras 9,9% filmes 3% esferas 1,3% espuma	Afluente 28,7% alquidos; 19,1% PS acrílico; 10,8% poliéster; 8,9% PU; 8,3% acrílico  Efluente final 28% poliéster; 20% PA; 12% PP; 12% acrílico; 8% alquidos; 4% PE; 4% PS; 4% PET	Tamanho médio na fração líquida: 598 µm	Murphy et al. (2016)
Efluentes de 17 ETEs, EUA	Efluente	Extração por bomba + peneiras (355 e 125 µm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + Reagente Fenton  Inspeção Visual	Média: 50 p/m <sup>3</sup>  Máxima: 195 p/m <sup>3</sup>	59% fibras 33% fragmentos 5% filmes 2% espuma 1% pellet		Média 43% > 355 µm  57% 125 - 355 µm	Mason et al. (2016)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
7 ETEs, Holanda	Afluente, lodo e efluente tratado	Frascos de vidro	NaCl  FTIR	Média efluente 52.000 p/m <sup>3</sup> Máxima afluente 566.000 p/m <sup>3</sup> Máxima efluente 91.000 p/m <sup>3</sup> Máxima lodo 950 p/kg peso úmido Média lodo 650 p/kg peso úmido	Fibras (mais comuns), esferas e lâminas		300 - 5000 µm  10 - 300 µm	Leslie et al. (2017)
Efluentes de 12 ETEs, Alemanha	Efluente e lodo	Dispositivo de bombeamento feito sob medida Abertura: 10 µm	Enzima + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (efluente)  Tratamento alcalino com NaOH (lodo)  µ-FTIR e ATR-FTIR	Máxima (efluente) 9.000 p/m <sup>3</sup>  1.000 – 24.000 p/kg peso seco (lodo)		81% PP outros (PE, PA, SAN e poliéster)	> 500 µm – 59% PE e 16% PP  < 500 µm – 40% PE, 16% álcool polivinílico, 6% PA e 6% PS	Mintenig et al. (2017)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs (p=partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
4 ETEs, Finlândia	Antes e após o tratamento	Dispositivo de bombeamento feito sob medida Aberturas: 300, 100 e 20 µm	Inspeção visual FTIR	Média afluente 500 – 6.900 p/m <sup>3</sup>  Média efluente 5 - 300 p/m <sup>3</sup>	Fibras: 39-81% (afluente) e 29-100% (efluente)	60% poliéster; 14% PE; 7% poliacrilato; 5% PVC; 4% PS; 3% PP; outros (PU, PA, acrilamida, resina alquídica, PPO e EVA)		Talvitie et al. (2017b)
Mikkeli, Finlândia	Efluente preliminar (após peneira), primário e secundário, lodo	Balde de aço inoxidável	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe (II) (oxidação de peróxido úmido)  Inspeção visual	Média efluente 100 – 5.000 partículas/m <sup>3</sup> 200 – 52.600 fibras/m <sup>3</sup>  Média lodo 1.300 – 9.800 partículas/kg peso seco 21.700 – 161.000 fibras/kg peso seco	Fibras: 96,3% poliéster e 3,1% PA  Partículas: 63,9% PE e 36,1% PE, poliéster e PP	79,1% poliéster (principalmente PET) 11,4% PE; 3,7% PA	64% < 1 mm	Lares et al. (2018)

Local	Amostra	Coleta	Extração e Identificação	Concentração MPs ( $\rho$ =partícula)	Categorias MPs	Polímeros	Tamanhos	Referência
10 ETEs, Dinamarca	Efluente bruto e tratado	Amostrador automático (efluente bruto) Garrafas de vidro (efluente tratado)	Enzima + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fenton  Inspeção visual FTIR	Média (efluente bruto): 7.216.000 p/m <sup>3</sup>  Média (efluente tratado): 54.000 p/m <sup>3</sup>		Efluente bruto 27% acrilato; 14% poliéster 13% copolímero PE-PP 12% PP; 10% PE; 6% SAN; 6% PUR; outros (<3% cada)  Efluente tratado 27% PE; 25% poliéster 12% copolímero PE-PP 12% PP; 12 % acrilato outros (< 3% cada)	Menor tamanho médio: 26 mm (efluente bruto) e 30 mm (efluente tratado)  Maior tamanho médio: 48 mm (efluente bruto) e 45 mm (efluente tratado)	Simon et al. (2018)
EPS - Poliestireno expandido; EVA - etileno-vinil-acetato; PA - poliamida; PC - policarbonato; PE - polietileno; PET - politereftalato de etileno; PMMA - polimetilmetacrilato; PP - polipropileno; PPO - polioxifenileno; PS - poliestireno; PU - poliuretano; PUR - poliuretano rígido; PVC - policloreto de vinila; SAN - estireno acrilonitrilo; ATR-FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - Reflexão Total Atenuada; SEM/EDS - Microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de energia dispersiva de raios X.								