

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICOS NA
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO BRASÍLIA
NORTE E O POTENCIAL DE REMOÇÃO POR NANO-PÓ
MAGNÉTICO DE ÓXIDO DE FERRO FUNCIONALIZADO
COM ÁCIDO CÍTRICO (NP-Fe₃O₄@AC)**

IVANILSON DA SILVA DE AQUINO

ORIENTADORA: Ariuska Karla Barbosa Amorim
COORIENTADORA: Otilie Eichler Vercillo

BRASÍLIA/DF: JUNHO/2024

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICOS NA
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO BRASÍLIA
NORTE E O POTENCIAL DE REMOÇÃO POR NANO-PÓ
MAGNÉTICO DE ÓXIDO DE FERRO FUNCIONALIZADO
COM ÁCIDO CÍTRICO (NP-Fe₃O₄@AC)**

IVANILSON DA SILVA DE AQUINO

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS
HÍDRICOS.**

APROVADA POR:

**Profa. Ariuska Karla Barbosa Amorim, Dra. (ENC-UnB)
(Orientadora)**

**Profa. Otilie Eichler Vercillo, Dra. (Faculdade UnB- Planaltina)
(Coorientadora)**

**Profa. Yovanka Pérez Ginoris, Dra. (ENC-UnB)
(Examinadora interna)**

**Profa. Miriam Cristina Santos Amaral, Dra. (UFMG)
(Examinadora externa)**

BRASÍLIA/DF, 04 DE JUNHO DE 2024.

FICHA CATALOGRÁFICA

AQUINO, IVANILSON DA SILVA

Avaliação da presença de microplásticos na estação de tratamento de esgoto Brasília Norte e o potencial de remoção por nano-pó magnético de óxido de ferro funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC).

XVI, 139 p, 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2024).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Microplásticos

2. Nano-pó magnético

3. Remoção

4. Estação de tratamento de esgoto

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AQUINO, I. S. (2024). *Avaliação da presença de microplásticos na estação de tratamento de esgoto Brasília Norte e o potencial de remoção por nano-pó magnético de óxido de ferro funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC)*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM 269/2024, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 139p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Ivanilson da Silva de Aquino

TÍTULO: Avaliação da presença de microplásticos na estação de tratamento de esgoto Brasília Norte e o potencial de remoção por nano-pó magnético de óxido de ferro funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC).

GRAU: Mestre

ANO: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Ivanilson da Silva de Aquino

ivan_aquino10@hotmail.com

“A persistência é o caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela vida, por ter me dado forças, disposição, paciência, por manter minha saúde mental, física e emocional ao longo desses anos e pela graça de finalizar mais uma etapa da minha vida.

Agradeço também à minha família, em especial minha mãe Marli e meu irmão Inataniel por todo apoio e incentivo durante toda a minha jornada, pois nunca deixaram de me apoiar e incentivar para que assim eu alcançasse meus objetivos.

À minha orientadora, Profa. Ariuska, cujo apoio, orientação e incentivo foram essenciais para a conclusão deste mestrado. Sua expertise, paciência e disponibilidade me guiaram nos momentos de dúvida e dificuldade, inspirando-me a buscar excelência e qualidade em meu trabalho. Este trabalho reflete seu compromisso e dedicação. Muito obrigado por tudo.

À minha coorientadora, Profa. Otilie. Sua orientação, apoio e comprometimento foram fundamentais para o sucesso deste projeto. Sua experiência e insights enriqueceram significativamente minha pesquisa, proporcionando uma perspectiva valiosa e ajudando-me a superar desafios acadêmicos. Agradeço sinceramente por sua orientação perspicaz, incentivo constante e por compartilhar seu conhecimento com generosidade. Este trabalho não teria sido possível sem sua contribuição. Sou profundamente grato por tê-la como mentora neste caminho acadêmico.

Aos professores e técnicos da UnB, em especial, gostaria de agradecer à Rosangela, professora Yovanka, professora Anete, professor Alex, professor Alisson, professor Luís Gustavo, Kotaro, Atilsson e Flávio. O suporte e a dedicação de cada um de vocês foram fundamentais para alcançar os objetivos deste trabalho.

Ao Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada - LNAA/FUP e ao Laboratório de Saneamento Ambiental LSA por toda a infraestrutura fornecida. Também agradeço ao Laboratório de Nanotecnologia Verde (NAVE) pela análise de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, ao Laboratório de Estudos Geodinâmicos pelas análises de MEV, ao Laboratório de Estudos Geocronológicos e Ambientais (LEGGA), à Central de Análise do Instituto de Química da UnB (CAIC) pelas análises de DRX e ao Instituto de Geociências pelo empréstimo das peneiras granulométricas.

A CAESB pelo fornecimento de dados, material, informação e apoio ao longo de nossos projetos. Em especial, gostaria de agradecer à Ana Maria e à Arlethe por sua dedicação e colaboração.

Aos professores que fizeram parte da banca, agradeço-lhes pela disponibilidade e atenção.

A todos os professores do PTARH, por todos os ensinamentos; aprendi muito com cada um. Muito obrigada!

A CAPES e a FAP/DF, pelo apoio financeiro concedido ao desenvolvimento da pesquisa.

A todos os demais que de alguma forma contribuíram com essa pesquisa, muito obrigada!

RESUMO

A poluição causada por microplásticos (MPs) é uma preocupação crescente devido a acumulação destes materiais no meio ambiente. Neste estudo, foram analisadas amostras de nove pontos de amostragem da ETE Brasília Norte (ETEB Norte). Para auxiliar a identificação dos MPs nas amostras, foram desenvolvidos e avaliados diversos métodos e procedimentos que contemplaram a produção de MPs de referência, a resistência dos polímeros frente a métodos de digestão e extração das partículas. O procedimento selecionado para tratamento das amostras é composto por uma etapa de digestão da matéria orgânica por meio do reagente de Fenton seguida de separação densidade com solução de $ZnCl_2$. A identificação dos MPs foi realizada visualmente (Microscopia) e auxiliada pela análise de natureza química, por meio da espectroscopia de FTIR-ATR. Os resultados mostraram a presença significativa de MPs, em especial as fibras têxteis, de diferentes formatos e cores, em diferentes granulometrias em todas as unidades de tratamento avaliadas com composição majoritária de PEAD e PEBD. Além disso a quantificação revelou que a ETE Norte lança o efluente final com uma concentração de 150 ± 18 MP/L no lago Paranoá. Adicionalmente, neste estudo foi utilizado nano-pó magnético à base de óxido de ferro funcionalizados com ácido cítrico (NP- $Fe_3O_4@AC$) para remover um consórcio de MPs composto por PEAD, PEBD e PP nas proporções 1:1:1. O método de coprecipitação foi usado para sintetizar o NP- $Fe_3O_4@AC$ que foram caracterizados quanto a morfologia (MEV), fase cristalina majoritária (DRX), aspectos químicos (FTIR) e área superficial (isotermas de sorção de nitrogênio). A eficiência de remoção de MPs com NP- $Fe_3O_4@AC$ foi investigada em função do efeito da concentração inicial, tempo de contato e pH. A equação de Sips e modelo de pseudo-segunda ordem foram os que melhores se ajustaram aos dados experimentais da isoterma e cinética de remoção, respectivamente. O NP- $Fe_3O_4@AC$ removeu 80% dos MPs em pH 6. A partir de observações experimentais (potencial Zeta, porosidade e MEV) e de considerações teóricas conclui-se que os mecanismos de ligação de hidrogênio, preenchimento de poros e forças de van der Waals foram predominantes na remoção dos MPs. Os testes de reúso indicaram que os NP- $Fe_3O_4@AC$ podem ser reutilizados até cinco vezes e a eficiência remoção ainda continua acima 50%. Esses resultados indicam que o NP- $Fe_3O_4@AC$ é uma alternativa viável para possíveis aplicações voltadas para a remoção de MPs de águas residuárias.

Palavras-chave: Microplásticos, Nano-pó magnético, Remoção, Estação de tratamento de esgoto.

ABSTRACT

Microplastics (MPs) pollution is a growing concern due to the accumulation of these materials in the environment. In this study, spot samples from nine sampling in the wastewater treatment plant (WWTP Norte) Brasília Norte were analyzed. To identify MPs in samples, several methods and procedures have been developed and evaluated, including the production of reference MPs, resistance of polymers to digestive methods, and particle extraction. The procedure selected for sample treatment was materialized by a digestion step of Fenton's reagent organic matter, followed by density separation with $ZnCl_2$ solution. MPs identification was carried out visually (microscopy) and assisted by chemical analysis using FTIR-ATR spectroscopy. The results showed the significant presence of MPs, especially textile fibers, of different shapes and colors, in different particle sizes in all treatment units evaluated, with a majority composition of HDPE and LDPE. Furthermore, quantification revealed that the WWTP Norte released the final effluent at a concentration of 150 ± 18 MP/L into Lake Paranoá. Additionally, in this study magnetic nano-powders based on iron oxide functionalized with citric acid (NP- $Fe_3O_4@AC$) were used to remove a consortium of MPs composed of HDPE, LDPE and PP in proportions 1:1:1. The coprecipitation method was used to synthesize NP- $Fe_3O_4@AC$, which was characterized in terms of morphology (SEM), majority crystalline phase (XRD), chemical aspects (FTIR), and surface area (nitrogen sorption isotherms). The MPs removal efficiency of NP- $Fe_3O_4@AC$ was investigated as a function of initial concentration, contact time, and pH. The Sips equation and pseudo-second order model were the ones that best fit the experimental data of the isotherm and adsorption kinetics, respectively. NP- $Fe_3O_4@AC$ removed 80% of the MPs at pH 6. From experimental observations (zeta potential, porosity, and SEM) and theoretical considerations, it was concluded that the mechanisms of hydrogen bonding, pore filling, and van der Waals forces were predominant in the removal of MPs. The reuse tests indicated that NP- $Fe_3O_4@AC$ could be reused up to five times, and the removal efficiency remained above 50%. These results indicate that NP- $Fe_3O_4@AC$ is a viable alternative for possible applications aimed at removing MPs from wastewater.

Keywords: Microplastics, Magnetic nano-powder, Removal, Sewage treatment plant.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XVI
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 MICROPLÁSTICOS COMO CONTAMINANTE AMBIENTAL	21
3.2 FONTES E OCORRÊNCIA DE MICROPLÁSTICOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS	24
3.3 EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS DOS MICROPLÁSTICOS	26
3.4 OCORRÊNCIA, DESTINO E PERSISTÊNCIA DE MICROPLÁSTICOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETEs)	28
3.5 REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS	30
3.6 REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS POR MEIO DE NANO-PÓ MAGNÉTICO	35
3.7 LODOS DE ESGOTO COMO FONTES DE MICROPLÁSTICOS	37
4. METODOLOGIAS EMPREGADAS EM ANÁLISES DE MICROPLÁSTICOS	41
4.1 AMOSTRAGEM DE MICROPLÁSTICOS EM EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS	41
4.2 TÉCNICAS EMPREGADAS NO PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	42
4.2.1 Digestão ácida	43
4.2.2 Digestão alcalina	44
4.2.3 Agentes oxidantes	45
4.2.4 Digestão enzimática	45
4.3 TÉCNICA DE SEPARAÇÃO POR DENSIDADE (EXTRAÇÃO).....	46
4.4 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS	48
4.4.1 Métodos visuais.....	48
4.4.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	49
4.4.3 Pirólise-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (Pyr-GC-MS).....	49
4.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50
4.4.5 Espectroscopia Raman	51
4.5 GARANTIA DE QUALIDADE E CONTROLE DE QUALIDADE.....	52
5. METODOLOGIA	54

5.1	ETAPA 1- VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE MICROPLÁSTICOS	54
5.1.1	Produção de microplásticos de referência	55
5.1.2	Efeito do processo de digestão na resistência dos microplásticos.....	56
5.1.3	Separação por densidade	58
5.2	ETAPA 2- ANÁLISE DA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICOS EM EFLUENTES E LODOS DA ETEB NORTE	61
5.2.1	Amostragem	61
5.2.2	Digestão da matéria orgânica	65
5.2.3	Extração de microplásticos das amostras de ETES	67
5.2.4	Identificação e Quantificação	68
5.2.5	Controle de qualidade.....	69
5.3	ETAPA 3- USO DE NANO-PÓ MAGNÉTICO ESTABILIZADO COM ÁCIDO CÍTRICO PARA A REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS	69
5.3.1	Materiais.....	69
5.3.2	Síntese do Nano-pó magnético.....	70
5.3.3	Caracterização físico-química do NP-Fe ₃ O ₄ @AC	70
5.3.3.1	Difração de raios X (DRX)	70
5.3.3.2	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	71
5.3.3.3	Potencial Zeta.....	72
5.3.3.4	Caracterização textural (Bet).....	72
5.3.3.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	72
5.4	DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS GERAIS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS POR NP-Fe ₃ O ₄ @AC.....	72
5.4.3	Efeito da concentração inicial e isotermas de remoção.....	75
5.4.4	Efeito do tempo de contato e estudo cinético.....	77
5.4.5	Influência do pH.....	77
5.4.6	Teste de reuso.....	78
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE REFERÊNCIA	78
6.1.1	Produção de Microplásticos de referência.....	78
6.1.2	Integridade dos MPs após o processo de digestão química da matéria orgânica.....	81
6.1.3	Processo de Separação por Densidade dos MPs	84
6.2	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MPs NOS EFLUENTES E LODOS DA ETEB NORTE	86
6.3	REMOÇÃO DE MPs POR MEIO DE NANO-PÓ MAGNÉTICO	102
6.3.1	Caracterização físico-química do NP-Fe ₃ O ₄ @AC.....	102

6.3.1.1	Difração de raio X (DRX).....	103
6.3.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	104
6.3.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	105
6.3.1.4	Potencial Zeta.....	106
6.3.1.5	Caracterização Textural (BET)	107
6.4	ENSAIOS DE REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS	108
6.4.1	Obtenção da concentração ótima de NP-Fe ₃ O ₄ @AC e Isotermas	108
6.4.2	Obtenção do tempo de contato ótimo e cinética.....	110
6.4.3	Efeito da variação do pH.....	112
6.4.4	Mecanismos de remoção	114
6.4.5	Estudos de recuperação do NP-Fe ₃ O ₄ @AC	117
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	119
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
	APÊNDICE A- Volume de efluente e lodo amostrados ao longo do período.	136
	APÊNDICE B- Dissolução do NP-Fe ₃ O ₄ @AC faixa de pH elevado.....	138
	APÊNDICE C- Composição do material aderido à superfície dos MPs.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Plásticos mais utilizados no cotidiano	21
Tabela 3.2- Categorias em função da faixa de tamanho de plásticos.....	23
Tabela 3.3- Eficiências de remoção de MPs em ETEs com diferentes tipos de tecnologias... 29	
Tabela 3.4- Níveis máximos admissíveis de patógenos e metais pesados nos lodos de esgoto classificados como A.....	39
Tabela 4.1- Método de amostragem relatado, equipamentos e locais de amostragem de esgoto e lodo em ETEs.	42
Tabela 4.2- Vantagens e desvantagens das técnicas utilizadas para a digestão da matéria orgânica aderidas em MPs.....	46
Tabela 4.3- Valores de densidades para as substâncias utilizadas no processo de separação..	47
Tabela 5.1- Origem dos polímeros utilizados no processo de obtenção do material de referência.....	56
Tabela 5.2-Protocolos de digestão testados com o reagente de Fenton.	56
Tabela 5.3- Sais testados no método de separação por densidade	61
Tabela 6.1- Comparação das bandas de absorção obtidas via FTIR-ATR a partir dos MPs com trabalhos da literatura..	80
Tabela 6.2- Separação de tipos de polímeros por soluções utilizadas na separação por densidade.....	84
Tabela 6.3-Comparação dos resultados em fluxos líquidos obtidos de ETEs ao redor do mundo.....	94
Tabela 6.4- Parâmetros calculados por meio dos modelos e Freundlich e Langmuir.....	109
Tabela 6.5- Parâmetros cinéticos obtidos por meio do ajuste dos dados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	112
Tabela 6.6 Comparação da remoção de MPs com diferentes materiais magnéticos.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Fluxograma genérico de uma estação de tratamento de esgoto.....	31
Figura 3.2-(a) Mecanismo de remoção de MPs no processo de formação de biofilme e b) Mecanismo de remoção de MPs no processo de lodos ativados.....	32
Figura 3.3- Modelo esquemático do processo de adsorção de MPs por adsorventes magnéticos.....	35
Figura 4.1- Fluxograma dos principais mecanismos de digestão da matéria orgânica em MPs presentes em amostras de ETEs.	43
Figura 4.2- Modelo esquemático de separação por densidade.....	47
Figura 5.1- Fluxograma metodológico.....	54
Figura 5.2- Fluxograma de produção de MPs de referência.	55
Figura 5.3- Modelo esquemático do teste de resistência dos MPs aos protocolos de digestão.	57
Figura 5.4 Aparato experimental para a separação de densidade (separador de fases): (a) croqui e (b) imagem real.	59
Figura 5.5- Microplásticos (discos) utilizados no processo de separação de densidade.	60
Figura 5.6- Mapa de localização da ETE Brasília Norte.....	62
Figura 5.7- Unidades de tratamento de esgoto ETE Brasília Norte.	63
Figura 5.8- Pontos de amostragem na ETE Norte.....	63
Figura 5.9- Dispositivo de amostragem de MPs: (a) croqui e (b) foto do dispositivo.	64
Figura 5.10-Preparo das amostras para a etapa de digestão: (a) efluente do decantador primário, (b) lodo do decantador primário e (c) lodo desidratado.	65
Figura 5.11-Digestão da matéria orgânica: (a) procedimento geral, (b) extravasamento de espuma e (c) material flotado com aspecto gorduroso.	67
Figura 5.12-Esquema de separação por densidade contendo a solução de $ZnCl_2$ e os resíduos sólidos após a digestão via reagente de Fenton.....	68
Figura 5.13- Esquema de síntese do $NP-Fe_3O_4@AC$ pelo método de co-precipitação.	70
Figura 5.14-Esquema geral do processo de remoção.....	73
Figura 5.15- Esquema ilustrativo do processo de pesca magnética.	74
Figura 5.16- Esquema ilustrativo do processo filtração a vácuo.....	75
Figura 6.1- Obtenção de MPs de referência (imagens mostram a morfologia macro).	79
Figura 6.2- Aspectos morfológicos na escala micro dos MPs obtidas partir do estereomicroscópio.....	79
Figura 6.3 Espectros de infravermelho dos MPs produzidos.....	80
Figura 6.4- Espectros de FTIR dos MPs para os diferentes protocolos de digestão empregados.....	82
Figura 6.5 Mudanças no de índice de carbonila de polímeros puros e oxidados expostos a diferentes protocolos de oxidação.	83

Figura 6.6- Comparação de diferentes soluções salinas para separação por densidade de MPs.	85
Figura 6.7- Membranas com MPs advindos dos efluentes e lodos do processo de tratamento.	87
Figura 6.8- Exemplos de MPs encontrados no esgoto bruto: a) emaranhado de fibras; b) fragmento azul; c) fragmento alaranjado; d) fragmento preto; e) emaranhado de fibras e f) emaranhado de fibras.	89
Figura 6.9- Exemplos de MPs encontrados no efluente do tratamento preliminar: a) fragmento aglomerados; b) emaranhado de fibras; c) emaranhado de fibras; d) emaranhado de fibras e e) fragmento preto.	89
Figura 6.10- Exemplos de MPs encontrados no efluente do decantador primário: a) fragmento preto; b) fragmento azul e branco; c) fragmento azul; d) fragmento marrom; e) fibra azul e f) fragmento branco.	89
Figura 6.11- Exemplos de MPs encontrados no lodo do decantador primário para 40 g de amostra: a) fragmento transparente; b) fragmento transparente; c) fragmento diversos; d) emaranhado de fibras; e) fibras transparentes e f) fragmento amarelo.	90
Figura 6.12- Exemplos de MPs encontrados no efluente do decantador secundário: a) fragmento amarelo; b) fragmento transparente; c) fragmento amarelo; d) fragmento preto e branco; e) aglomerado de partículas e f) fragmento transparente.	90
Figura 6.13- Exemplos de MPs encontrados lodo do decantador secundário para 40 g de amostra: a) aglomerado de partículas; b) fragmento preto; c) fragmento preto e branco; d) fragmento preto e e) fragmento preto.	91
Figura 6.14- Exemplos de MPs encontrados efluente final: a) fragmento azul; b) fibra transparente e fragmento azul; c) fibra preta; d) fibra e fragmentos diversos e e) fragmento diversos.	91
Figura 6.15- Exemplos de MPs encontrados no lodo químico para 40 g de amostra: a) fragmento preto; b) fragmento branco e c) fibra azul e fragmentos diversos.	91
Figura 6.16- Exemplos de MPs encontrados lodo desidratado para 15 g de amostra: a) fragmento branco; b) fragmento preto; c) aglomerado de partículas; d) aglomerado de partículas e e) fragmento preto.	92
Figura 6.17- Concentração de MPs no efluente final.	93
Figura 6.18- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEAD com amostra obtida do efluente bruto.	97
Figura 6.19- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do efluente preliminar.	97
Figura 6.20- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEAD com amostra obtida do efluente primário.	98
Figura 6.21- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo primário.	98
Figura 6.22- Comparação entre os espectros de FT-IR de PET com amostra obtida do efluente secundário.	99
Figura 6.23- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo secundário.	99

Figura 6.24- Comparação entre os espectros de FT-IR de PVC com amostra obtida do efluente final.....	100
Figura 6.25- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo químico.....	100
Figura 6.26- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo desidratado.	101
Figura 6.27 Nano-pó de Fe ₃ O ₄ @AC: (a) resultado após a secagem, (b) NP-Fe ₃ O ₄ @AC em estado suspensão e (c) atração magnética do NP-Fe ₃ O ₄ @AC em direção ao ímã.....	103
Figura 6.28- Difratoograma de Raios X do NP-Fe ₃ O ₄ @AC com respectivos índices de Miller.	103
Figura 6.29 - Espectros de infravermelho do NP-Fe ₃ O ₄ @AC	104
Figura 6.30- Micrografias MEV da morfologia superficial do NP-Fe ₃ O ₄ @AC: (a) escala macro e (b) escala micro.	106
Figura 6.31- Análise de potencial Zeta do NP-Fe ₃ O ₄ @AC.	106
Figura 6.32- (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e (b) Distribuição de tamanho dos poros.....	107
Figura 6.33- Eficiência de remoção de MPs em função da concentração de NP-Fe ₃ O ₄ @AC.	108
Figura 6.34- Ajuste dos dados com os modelos Freundlich e Langmuir para o NP-Fe ₃ O ₄ @AC.	109
Figura 6.35- Eficiência de remoção de MPs por tempo de contato.	111
Figura 6.36- Ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o NP-Fe ₃ O ₄ @AC.....	112
Figura 6.37- Influência da variação do pH na remoção de MPs	113
Figura 6.38- Possíveis mecanismos de interação entre MPs e NP-Fe ₃ O ₄ @AC.....	115
Figura 6.39- Dependência dos valores de potencial zeta em função dos valores de pH para sistemas contendo os MPs e NP-Fe ₃ O ₄ @AC.....	116
Figura 6.40- Micrografias MEV da morfologia superficial dos MPs após a remoção por NP-Fe ₃ O ₄ @AC: (a) escala macro e (b) escala micro.	117
Figura 6.41- Ensaios de reuso do NP-Fe ₃ O ₄ @AC aplicado na remoção de PEAD, PEBD e PP.	118
Figura B.0.1-dissolução do NP-Fe ₃ O ₄ @AC em pH 8 e 10.....	138
Figura C.0.1- Comprovação do NP-Fe ₃ O ₄ @AC aderido à superfície dos MPs.	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	Porcentagem
µm	Micrometro
A ² O	Anaeróbio-anóxico-óxico
ATR	Refletância Total Atenuada
CONAM	Conselho do Meio Ambiente do Distrito Federal
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EPS	Poliestireno Expandido
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
g.cm ⁻³	Grama por centímetro cúbico
g.L ⁻¹	Grama por litro
Kg	Quilogramas
MAPs	Macroplásticos
MEPs	Mesoplásticos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg.L ⁻¹	Miligrama por litro
mm	Milímetro
MPs	Microplástico
NBR	Norma Brasileira
nm	Nanômetros
NMP	Número mais provável
NPs	Nanoplásticos
°C	Grau Celsius
PA	Poliamida
PCBs	Bifenil policlorado
PE	Poliétileno
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEDB	Poliétileno de baixa densidade
PET	Poliétileno tereftalato
pH	Potencial hidrogeniônico
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
s	Segundo(s)
SPE	Substâncias poliméricas extracelulares
UFF	Unidade formadora de foco
UFP	Unidade formadora de placa

1. INTRODUÇÃO

Com o contínuo desenvolvimento econômico, os plásticos passaram a ser amplamente utilizados em diversas áreas do dia a dia e em vários setores econômicos industriais, entretanto, a gestão de resíduos plásticos se tornou um desafio ambiental fundamental devido à cultura atual associada aos itens plásticos descartáveis, e como consequência, os subprodutos têm se tornado um problema ambiental global e despertaram uma preocupação generalizada sobre os riscos ambientais. No meio ambiente, os plásticos lançados podem ser degradados e fragmentados a detritos menores, sendo aqueles de tamanho menores que 5 mm denominados microplásticos (MPs).

Os MPs são plásticos heterogeneamente misturados com um diâmetro de 0,1 µm a 5 mm e incluem fibras plásticas, grânulos e fragmentos, e são considerados contaminantes emergentes de grande preocupação (Frias & Nash, 2019). MPs podem ser classificados com base em sua origem em duas fontes distintas: primários, que são fabricados com tamanho inferior a 5 mm para serem utilizados como matéria-prima para a produção de têxteis, produtos de cuidados pessoais como esfoliantes faciais e corporais na forma de *Pellets* e microesferas (Lv *et al.*, 2019). Outrossim, os MPs secundários originam-se da degradação por meio de interações físicas, químicas e biológicas de grandes partículas plásticas após seu descarte (Lusher *et al.*, 2015).

As principais fontes de poluição de MPs em um ambiente advêm do descarte de efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), descarte de esgoto doméstico não tratado, lixiviação de áreas rurais, lixiviados de aterros e lixões não gerenciados, desgaste de pneus automotivos, intempéries de canteiros de obras, jateamento com partículas de polímero, águas pluviais e deposição atmosférica. Desta forma, há uma crescente preocupação em investigar as fontes de poluição plástica em busca de mitigar sua entrada no meio ambiente.

A problemática dos MPs está relacionada ao seu potencial efeito danoso para o meio ambiente, onde podem atuar como um vetor na absorção e transferência de poluentes tóxicos, incluindo poluentes orgânicos persistentes, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, metais pesados e organismos patogênicos devido às suas características únicas, como hidrofobicidade, maior área de superfície específica e cargas de superfície, além disso podem liberar aditivos incorporados a eles durante seu processo de fabricação como plastificantes, retardadores de chama e pigmentos (Horton *et al.*, 2017).

A ocorrência de MPs no meio ambiente tem sido mencionada em todo o mundo. É reportado por inúmeros estudos que os MPs podem provocar efeitos físicos e toxicológicos, e

também podem ser transferidos entre os níveis tróficos da cadeia alimentar. Deste modo, a poluição plástica é considerada um importante problema ambiental e é identificada, ao lado das mudanças climáticas, como uma questão emergente que pode afetar a diversidade biológica e também a saúde humana.

Ademais, as ETEs são identificadas como barreiras para proteger ambientes aquáticos da poluição antropogênica. No entanto, embora as ETEs convencionais que operam nível terciário de tratamento (biorreator de membranas e coagulação/floculação) sejam eficazes na remoção de MPs de até 99,9%, elas podem, na verdade, ser uma fonte significativa desses poluentes, devido aos grandes volumes de efluentes descarregados (Sun *et al.*, 2019).

Embora algumas operações e processos de tratamento que compõem as ETEs possam remover agregados aprisionando-os no lodo, os MPs podem ser facilmente transportados para o meio através da aplicação do lodo gerado na ETE na agricultura. Nota-se que, atualmente, não existem instalações de tratamento especialmente projetadas para eliminar os MPs em ETEs, e como resultado, os sistemas de tratamento de esgotos são ineficientes para remover completamente os MPs antes do seu lançamento no corpo receptor. Neste contexto, a busca por alternativas capazes de remover MPs em ETEs estão sendo largamente estudadas.

A remoção de MPs de águas residuárias tem sido explorada por meio de métodos físicos, químicos e biológicos. Dentre esses métodos, a adsorção emerge como uma abordagem altamente promissora devido à sua praticidade e custos reduzidos. Nesse sentido, diversos estudos tem focado no desenvolvimento de novos adsorventes para a remoção eficaz de MPs. Diferentes tipos de adsorventes, como biochar, esponjas, aerogéis, nanopartículas magnéticas, nanotubos de carbono e óxidos metálicos, têm sido investigados e aplicados com esse propósito.

Os adsorventes magnéticos de óxido de ferro se destacam como uma opção promissora para remoção de MPs de efluentes de ETE, devido a uma série de vantagens significativas. Estas incluem uma alta área superficial específica, propriedades de superparamagnetismo, características não tóxicas e amigáveis ao meio ambiente, além de serem biocompatíveis, de fácil isolamento e reutilizáveis (Wang, H. *et al.*, 2022). Essas propriedades conferem um alto potencial de aplicação em diversos campos, como o projeto de dispositivos de armazenamento de dados, imagem por ressonância magnética, sistemas de administração de medicamentos, biossensores e tecnologias de remoção de poluentes da água. Como um tipo de material magnético importante, o Fe_3O_4 possui forte capacidade de adsorção a muitas substâncias alvo devido à sua grande área superficial específica.

Vários métodos estão disponíveis para a síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, sendo a síntese via co-precipitação a mais prevalente devido ao seu baixo custo,

simplicidade e aplicabilidade industrial. Nesse processo, os sais férricos e ferrosos são misturados em solução aquosa, e uma base é adicionada para formar o óxido de ferro. No entanto, esses materiais podem aglomerar de forma variável em diferentes condições ambientais, o que pode impactar sua eficácia na remoção de poluentes da água. A estabilização da superfície das nanopartículas possibilita ajustes em características como tamanho, estabilidade coloidal, forma e composição química, sendo o ácido cítrico (AC) um revestimento orgânico comum usado para esse fim. Esse revestimento pode alterar as propriedades da superfície, como carga e hidrofobicidade, e introduzir grupos carboxila, o que impacta suas interações com outras substâncias e aprimora sua eficácia em certas aplicações, como a remoção de poluentes da água.

Os MPs são classificados como contaminantes emergentes, ou seja, materiais que ainda não possuem padrões legais e, portanto, carecem de rotinas estabelecidas de monitoramento nas ETEs. A falta de regulamentação e metodologias específicas para investigar a presença desses poluentes está sendo cada vez mais debatida. É importante destacar que atualmente também não existem estações de tratamento projetadas para a remoção de MPs, ressaltando a urgência de abordar essa questão e desenvolver soluções eficazes para mitigar essa forma de poluição. Os estudos nessa área são incipientes, porém é imprescindível o desenvolvimento de pesquisas para quantificar os níveis de contaminação em ETEs, bem como para desenvolver técnicas eficazes de remoção dos MPs.

Portanto, o objetivo principal deste trabalho está centrado em avaliar a presença de MPs nos efluentes das unidades de tratamento e lodo gerado da ETEB Norte. Adicionalmente, o objetivo inclui a avaliação do potencial de remoção do nano-pó magnético (Pó composto por nanopartículas agregadas) funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC) de um poluente alvo composto por diferentes tipos de MPs (PEAD, PEBD e PP).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a ocorrência de MPs nos efluentes e lodos da ETEB Norte assim como o potencial de remoção por nano-pó magnético de óxido de ferro funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Explorar e aperfeiçoar métodos analíticos para a quantificação e identificação das partículas de microplásticos;
- Propor um protocolo validado de amostragem, tratamento das amostras, recuperação e caracterização de MPs advindos de ETEs;
- Estudar a isoterma e a cinética de remoção por meio da aplicação de modelos isotérmicos (Freundlich, Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich) e cinéticos (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem);
- Investigar os mecanismos de interações envolvidos no sequestro de microplásticos pelo uso do NP-Fe₃O₄@AC;
- Estudar a capacidade de reutilização NP-Fe₃O₄@AC em novos ciclos de remoção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MICROPLÁSTICOS COMO CONTAMINANTE AMBIENTAL

Os plásticos são um grupo variado de materiais poliméricos sintéticos que se tornaram um sinal típico de lixo artificial e poluição ambiental, característicos do desenvolvimento industrial. Como um material quimicamente variado, sua versatilidade, estabilidade, leveza, flexibilidade e baixo custo de produção aliviaram a escassez de materiais naturais até certo ponto e os tornaram os chamados materiais essenciais em vários campos do desenvolvimento social e econômico (Hale *et al.*, 2020). Como resultado, a demanda e a produção de plásticos têm aumentado ano a ano e, conseqüentemente, a geração de resíduos plásticos.

Embora os benefícios dos plásticos sejam inegáveis, o uso generalizado, principalmente em formas de descartáveis, como materiais de embalagem, garrafas, canudos, dentre outros, acaba resultando em seu acúmulo no meio ambiente e quando descartados de forma inadequada ou mal gerenciados, podem acumular no meio ambiente e serem submetidos à degradação por diversos agentes ou rotas, como radiação solar, forças mecânicas e ação microbiana (Kong *et al.*, 2021).

Além disso, plásticos descartados no meio ambiente tem tendência a se decompor gradativamente em partículas menores com tamanhos diferenciados. Os plásticos formados na faixa de tamanhos inferiores à 5 mm são denominados MPs, que na última década têm se tornado um dos principais temas discutidos pelas comunidades científicas (Gupta *et al.*, 2022).

Segundo descrito na literatura, os MPs podem ser definidos como qualquer partícula sólida sintética ou matriz polimérica, com forma regular ou irregular e com tamanho variando de 1 µm a 5 mm de origem primária ou secundária de fabricação, que são insolúveis em água (Frias & Nash, 2019). Na Tabela 3.1 estão apresentados os tipos mais comuns de plásticos de ocorrência mundial, junto com sua estrutura química, densidade e seus usos mais comuns.

Tabela 3.1- Plásticos mais utilizados no cotidiano (Fonte: Hanvey *et al.*, 2017; Abiplast, 2020).

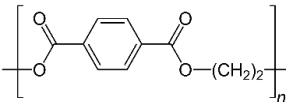
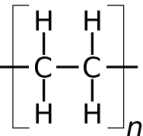
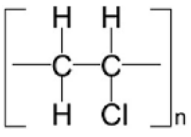
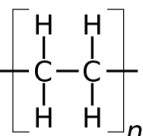
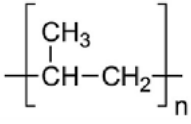
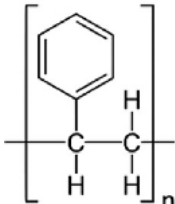
Plásticos	Fórmula Química	Estrutura Química	Densidade (g/cm ³)	Consumo (%)	Fontes
Tereftalato de Polietileno (PET)	[C ₁₀ H ₈ O ₄] _n		1,37 – 1,45	8,5	Garrafas de bebidas; Fibras; Material de enchimento.

Tabela 3.1- Plásticos mais utilizados no cotidiano (Fonte: Hanvey *et al.*, 2017; Abiplast, 2020) (Continuação)

Plásticos	Fórmula Química	Estrutura Química	Densidade (g/cm ³)	Consumo (%)	Fontes
Polietileno de alta densidade (PEAD)	[C ₂ H ₄] _n		0,93 – 0,97	12,5	Garrafas de bebidas; Sacos; Bandejas, Filmes agrícolas.
Cloreto de Polivinila (PVC)	[C ₂ H ₃ Cl] _n		1,10 – 1,45	14,9	Capas de chuva; Mangueiras de jardim; Solás de sapatos.
Polietileno de baixa densidade (PEDB)	[C ₂ H ₄] _n		0,92 – 0,93	8,0	Brinquedos; Garrafas de leite; Fracos de xampu.
Polipropileno (PP)	[C ₃ H ₆] _n		0,89 – 0,92	20,1	Embalagens; Tampas de garrafas; Cordas; Canudos.
Poliestireno (PS)	[C ₈ H ₈] _n		1,00 – 1,11	7,5	Copos descartáveis; Recipientes para alimentos.
Outras resinas (policarbonato, nylon e acrílico)	Outros	-----	1,15 – 1,22		Usado para fins de engenharia.

Apesar da definição de MPs citada anteriormente sendo partículas com dimensões na faixa de tamanho de 1 mm a 5 mm, alguns pesquisadores usam diferentes classificações de tamanho para definir os MPs. De acordo com Rodríguez-Seijo & Pereira (2017), os MPs grandes variam em tamanho de 1 a 5 mm, enquanto os pequenos variam de 20 µm a 1 mm e os nanoplásticos são menores que 20 µm. De Witte *et al.* (2017) definiram partículas menores que 0,1 µm como nanoplásticos e aquelas maiores que 5 mm como mesoplásticos. Dessa forma, verifica-se que a definição de MPs em termos de sua faixa de tamanho ainda não é clara, ou seja, não há uma definição internacionalmente reconhecida do tamanho dos MPs (El Hayany *et*

al., 2022). Na literatura, há uma gama de faixas de tamanho para categorizar os detritos plásticos, como apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Categorias em função da faixa de tamanho de plásticos.

	Macroplásticos (MAPs)	Mesoplásticos (MEPs)	Microplásticos (MPs)	Nanoplásticos (NPs)	Referência
Tamanho	> 5 mm	-----	1 µm – 1 mm	< 1 µm	Browne <i>et al.</i> , 2007a
	-----	-----	< 10 mm	-----	Graham & Thompson, 2009
	≥ 25 mm	5 mm – 25 mm	20 µm – 5 mm	< 20 µm	Wagner <i>et al.</i> , 2014
	25 mm – 100 cm	1 mm – 25 mm	1 µm – 1 mm	< 1 µm	Andrady, 2015b
	-----	-----	0,1 µm – 5 mm	1 nm – 0,1 µm	Contan, 2016
	≥ 25 mm	5 mm – <25 mm	1 µm – < 5 mm	< 1 µm	Crawford & Quinn, 2017
	> 25 mm	5 mm – 25 mm	1 µm – 5 mm	< 100 nm	Iveleva <i>et al.</i> , 2017
	> 5 mm	-----	335 µm – < 5 mm	< 335 µm	Koelmans <i>et al.</i> , 2017a
	> 1 cm	1 mm – 1 cm	1 µm – 1 mm	1 nm – 1 µm	Hartmann <i>et al.</i> , 2019
	25 mm – 100 cm	5 mm – 25 mm	< 5 mm	< 1 µm	GESAMP, 2019
	5 cm – 50 cm	5 mm – 5 cm	< 5 mm	< 0,1 µm	Hirt & Body-Malapel, 2020
	> 5 mm	-----	1 µm – 1 mm	1 nm – 100 µm	ISO/TR 21960:2020

A falta da padronização da classificação dos MPs em relação ao tamanho, torna a eficiência dos métodos de extração e identificação altamente questionáveis uma vez que não se dispõe de protocolos padronizados e otimizados para efetuar a análise em diferentes matrizes ambientais.

Com base em sua origem os MPs podem ser classificados em primários e secundários. Os MPs primários são os *pellets*, as fibras têxteis, as microesferas, os filmes e os grânulos produzidos a partir de polietileno, do polipropileno, do tereftalato de polietileno ou do nylon e na faixa de tamanho do micrômetro para serem utilizados como matéria-prima para a produção de têxteis, produtos de cuidados pessoais como esfoliantes faciais e corporais, dentre outros. Além disso, os MPs primários também são usados em pesquisas biomédicas, produtos odontológicos e em tecnologias de jato de ar de alta pressão para remover tinta e ferrugem, e

em produtos de limpeza, vernizes e tintas (Alimi *et al.*, 2018; Hermsen *et al.*, 2018; Napper *et al.*, 2015a).

Os MPs secundários originam-se da degradação dos macrolásticos por meio de interações físicas, químicas e biológicas. As interações físicas, referem-se à redução do tamanho físico do plástico devido ao movimento e abrasão das partículas no meio ambiente e fatores mecânicos com energia para ocasionar a quebra do item plástico. As interações químicas comumente ocorrem devido à exposição à radiação solar e por meio de espécies oxidativas presentes no ambiente onde o plástico se encontra. Além disso, plásticos podem ser fragmentados por meio da ação degradante de microrganismos presentes no meio ambiente (Crawford & Quinn, 2017). Como exemplos de processos de geração de MPs secundários temos a erosão dos pneus durante a condução, a liberação de fibras têxteis sintéticas durante a lavagem, a fragmentação de sacolas, garrafas PET, entre outros (Thompson, 2015; Lusher *et al.*, 2015).

Em decorrência da grande diversidade da origem das partículas de MPs assim como os tamanhos (Ver Tabela 3.2), a identificação quali-quantitativa é um grande desafio para o desenvolvimento de trabalhos na área de tratamento de esgotos. A falta de consenso sobre uma definição e categorização de detritos plásticos resulta em uma comunicação ambígua e na geração de dados incomparáveis.

O uso de diferentes métodos analíticos pode resultar em variabilidade entre os pesquisadores, levando à falta de uniformidade nas informações e nos resultados dos estudos sobre a ocorrência e a eficiência de remoção desses contaminantes. A padronização da faixa de tamanho dos MPs utilizados na determinação da eficiência de recuperação pode reduzir significativamente essa variabilidade.

3.2 FONTES E OCORRÊNCIA DE MICROPLÁSTICOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

As fontes de MPs em ambientes aquáticos são atribuídas a muitas origens diferentes, entretanto, diversas práticas e atividades usam e lançam resíduos plásticos no ambiente, de maneira proposital ou não. Foram propostos quatro mecanismos de contaminação de ambientes aquáticos por MPs: i) descarga de efluentes de estações de tratamento esgotos sanitários e efluentes industriais, ii) escoamento superficial em eventos de chuva (sistemas de drenagem urbana), iii) lixiviação de lodo de ETE aplicado em terras agrícolas/aterros sanitários e iv) deposição atmosférica (Eriksen *et al.*, 2013).

Ademais, os MPs encontrados no meio ambiente constituem um grupo muito heterogêneo de partículas que diferem em tamanho, cor, forma, composição química e densidade específica originários de uma variedade de fontes diferentes, na qual incluem produtos específicos de higiene pessoal como esfoliantes/abrasivos, abrasivos industriais, plásticos de pré-produção, partículas de polímero sintético usadas para melhorar a qualidade do solo e como aditivo de compostagem, abrasão/liberação de fibras de tecidos sintéticos, abrasão de pneus de carro, abrasão de outros materiais plásticos (por exemplo, plásticos domésticos), itens de plástico no lixo orgânico, dentre outros (Duis, 2016; GESAMP, 2019).

De acordo com um estudo conduzido por Kalčíkova *et al.* (2017), foi estimado que em torno de 100 mL de esfoliante facial pode gerar mais de 1.300.000 partículas de MPs. Em um estudo semelhante Carr *et al.* (2016), estimaram que o uso de pasta de dente gera cerca de 4.000 partículas de polietileno. Outrossim, Napper & Thompson (2016) relataram que lavar uma carga normal de 6 kg de roupas de mistura de poliéster e algodão pode liberar 138.000 fibras.

Vários fatores foram sugeridos como justificativa para a grande quantidade de MPs presentes em ambientes aquáticos. Estes fatores incluem, além das características físicas (tamanho de partícula e densidade), a densidade populacional, proximidade de centros urbanos, tempo de residência da água, tamanho do corpo hídrico e o tipo de manejo de resíduos usado (Zhang & Chen, 2020).

Além disso, a dispersão de MPs é influenciada por características hidrológicas (geografia, fluxo, velocidade, profundidade da água, tipo de substrato, topografia do fundo), condições ambientais (clima e variabilidade sazonal dos fluxos de água) e fatores temporais, como tempestades ou inundações (Wagner *et al.*, 2014).

Segundo Eckert *et al.* (2018) as características da área de convivência afetam as emissões de MPs. Áreas urbanas populosas com atividades antropogênicas mais intensas com padrões de vida mais elevados podem ser maiores fontes de emissões de MPs do que áreas rurais (Eckert *et al.*, 2018). No entanto, Yin *et al.* (2020) compara as emissões de MPs em áreas urbanas e rurais, e os resultados mostram que devido a medidas de proteção ambiental menos eficazes, o número de partículas plásticas mais elevados foram detectadas em áreas rurais, uma vez que áreas urbanas existem melhores instalações de tratamento de esgotos e melhor gerenciamento dos resíduos sólidos.

No cenário atual, há uma crescente preocupação quanto aos impactos ocasionados pelo descarte de MPs no ambiente aquático. Diversas pesquisas sobre o aporte dos compostos plásticos no meio ambiente estão sendo desenvolvidas levando-se em conta os efeitos

ecotoxicológicos e os riscos e impactos negativos na saúde humana em decorrência da inserção destes compostos no ambiente (Barboza *et al.*, 2021; Qiao *et al.*, 2019; Zarus *et al.*, 2021).

3.3 EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS DOS MICROPLÁSTICOS

Os MPs são considerados potencialmente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, dependendo da exposição e suscetibilidade. A variação de tipos, tamanho e forma das partículas de plástico pode levar a vários problemas de saúde, incluindo estresse oxidativo, doenças imunológicas e risco de câncer (Prata *et al.*, 2020c).

Uma vez que os MPs são liberados no meio ambiente, em especial, nos ambientes aquáticos, as preocupações são sobre os possíveis danos que podem impor aos ecossistemas aquáticos e aos seres humanos. A toxicidade potencial dos MPs decorre de três vias, estresse de ingestão (bloqueio físico, gasto de energia para ingestão), vazamento de aditivos de plástico (plastificantes) e a exposição a contaminantes associados a MPs (adsorvidos) como poluentes orgânicos persistentes, metais pesados, microrganismos patogênicos que podem ser liberados no meio ambiente (Andrady, 2011a; Ross & Morales-Caselles, 2015).

A presença de MPs em ambientes aquáticos pode resultar em diversos efeitos nocivos à saúde dos organismos aquáticos (Li *et al.*, 2018a). A ingestão direta ou indireta de micropartículas, pode resultar em afogamento, sufocamento, estrangulamento e fome além de danos às brânquias e outros órgãos internos, particularmente em tartarugas marinhas, aves marinhas e mamíferos marinhos (Gall & Thompson, 2015; Lei *et al.*, 2018). Em casos graves, o acúmulo de grandes massas plásticas pode bloquear o trato gastrointestinal conforme já registrado como causa de morte em diversas espécies, incluindo cetáceos, tartarugas e pássaros (Farrell & Nelson, 2013; Lear *et al.*, 2021; Lee *et al.*, 2013).

Segundo Prata (2018a), no corpo humano, fibras microplásticas inaladas (poliéster) podem ser absorvidas pelo tecido pulmonar, e o contato frequente pode causar sintomas adversos no sistema respiratório e aumentar o risco de câncer.

Podem ser observadas, também, mudanças nas propriedades físicas dos MPs devido à fixação de biofilmes em sua superfície. O termo biofilme pode ser definido como agregados de células que estão ligadas ou não a um substrato e crescem dentro de uma matriz constituída por substâncias poliméricas extracelulares (SPE), e são compostos por diversas bactérias, protozoários, algas e fungos que formam coletivamente um conjunto microbiano aderidos aos MPs, comumente conhecido no meio científico como “Plastisfera” (Rummel *et al.*, 2017).

Além disso, os polímeros plásticos associados aos biofilmes atuam como vetores de contaminantes químicos tóxicos e patogênicos através da sorção interface plástico biofilme como *Pseudomonas* e *Vibrio*, para representar riscos à saúde humana (Koelmans *et al.*, 2019b).

Um outro aspecto importante relacionado à presença de MPs em ambientes aquáticos é aos impactos químicos que podem ser atribuídos aos i) monômeros residuais de fabricação presentes no plástico (aditivos e matérias-primas poliméricas), ii) produtos químicos absorvidos do ambiente circundante e iii) a interação com contaminantes orgânicos (Huang *et al.*, 2021).

Durante a produção, as matrizes plásticas são submetidas a diversos tratamentos físicos e modificações químicas usando aditivos como plastificantes, antioxidantes, policarbonatos à base de bisfenol A, clarificantes, retardadores de chama, corantes, triclosan e ftalatos, que são adicionados durante sua produção para melhorar as propriedades físicas, como cor, densidade, resistência ao calor ou dureza. Muitos desses aditivos induzem efeitos ecotoxicológicos relevantes em humanos e organismos aquáticos (Hahladakis *et al.*, 2018).

Sob diferentes condições ligadas ao meio ambiente na água, oligopolímeros, aditivos, subprodutos químicos e seus intermediários podem ser lixiviados de partículas plásticas em diversos processos de degradação (ou seja, degradação mecânica, térmica, oxidativa e biológica) (Guilhermino *et al.*, 2018). Essas substâncias lixiviadas são uma preocupação significativa porque são potencialmente desreguladoras do sistema endócrino, tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas (Rahman *et al.*, 2021).

Devido às grandes áreas de superfície específicas e à hidrofobicidade intrínseca, o potencial de adsorção química hidrofóbica na superfície dos MPs é bastante significativo. Esse fato torna os MPs suscetíveis à contaminação por vários contaminantes como os poluentes orgânicos persistentes (POPs), incluindo bifenil policlorado (PCBs), éteres difenílicos polibromados (PBDEs), diclorobifenil tricloroetano (DDTs), hexaclorociclohexanos (HCHs) e hidrocarboneto aromático policíclico (PAHs) (Hüffer & Hofmann, 2016; Velzeboer, 2014). Os compostos adsorvidos às partículas de MPs podem ser liberados de detritos plásticos nos sistemas de água e entrar na cadeia alimentar podendo resultar na bioacumulação de toxinas nos organismos.

Os MPs são, também, suscetíveis de incorporação de metais pesados, por meio de duas rotas: i) durante a produção de plástico, os metais pesados e seus compostos são adicionados aos polímeros para melhorar as propriedades e o desempenho, incluindo plásticos puros e os produtos secundários após a modificação por resíduos plásticos, ii) os MPs podem adsorver metais pesados do ambiente como alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn) e prata (Ag) (Mao *et al.*, 2020).

A adsorção de metais pesados em MPs pode ser explicada por interações eletrostáticas, onde em ambientes aquosos, as superfícies dos MPs tornam-se carregadas negativamente quando o pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}) está abaixo do pH ambiental, enquanto isso, os íons metálicos no ambiente aquoso são carregados positivamente (M^+) e se ligam ao grupo carregado negativamente para neutralizar sua carga (Tourinho *et al.*, 2019).

Diante do exposto, fica claro que os MPs representam uma ameaça emergente e oferecem sérios riscos para os ecossistemas aquáticos e terrestres. Além disso, existem diversos mecanismos de inserção destas partículas para o meio ambiente, entretanto, as estações de tratamento de águas esgotos destacam-se como uma via significativa de MPs para o meio ambiente, apesar da existência de instalações avançadas de tratamento.

3.4 OCORRÊNCIA, DESTINO E PERSISTÊNCIA DE MICROPLÁSTICOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETEs)

As estações de tratamento de esgotos têm sido identificadas como uma importante fonte pontual de emissão de MPs (Alvim *et al.*, 2020). Embora as ETEs possam reter fragmentos de plástico no lodo de esgoto, um número muito grande de MPs ainda é liberado em corpos aquáticos (Sun *et al.*, 2019).

Segundo Li *et al.* (2018a), os MPs em ETEs advêm de fontes primárias e secundárias. As fontes primárias referem-se aos resíduos de algumas demandas específicas, como microesferas em produtos de higiene pessoal, partículas abrasivas de limpeza, pastilhas e microfibras na fabricação de têxteis, lavagem de roupas. Enquanto que as fontes secundárias estão relacionadas, principalmente, à abrasão e decomposição de detritos maiores, como sacolas plásticas, garrafas, embalagens, recipientes de isopor e filtros de cigarro e abrasão de tintas e pneus de carros (Lenaker *et al.*, 2021).

Embora as operações físicas que precedem o tratamento biológico dos esgotos nas ETE, como peneiramento e sedimentação, tenham mostrado uma eficiência considerável na remoção de MPs, isso depende muito não apenas dos tipos de tratamentos, mas também da natureza dos materiais presentes e de sua carga (Browne *et al.*, 2011b).

Alguns estudos mostraram que as taxas de remoção de MPs em ETE são altas, tipicamente acima de 95%, mas mesmo que a maioria dos MPs seja removida junto com o lodo de excesso gerado, a fração restante ainda representa uma concentração significativa (Lv *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2019). Na Tabela 3.3 são apresentadas as eficiências de remoção de MPs em ETE em diversas partes do mundo.

Tabela 3.3- Eficiências de remoção de MPs em ETEs com diferentes tipos de tecnologias (Fonte: Wu *et al.*, 2021, com adaptações).

Localização	Capacidade da instalação (m ³ /d)	Concentração média de MP no afluente	Tamanho dos MPs (µm)	Forma dominante	Processos de tratamento	Sistema	Eficiência de remoção
França	240.000	260–320 MP/L	>100	Fibra	Preliminar	-----	63–81%
					Primário	-----	58–72%
					Secundário	-----	83–95%
Reino Unido	260.954	15,7 ± 5,2 MP/L	>65	Fragmentos	Preliminar	Grades (19 e 6 mm)/CA ^a	44,59%
					Primário	Decantador Primário	78,34%
					Secundário	LA ^b /DS ^c	98,41%
EUA	2.500.000	133,0 ± 35,6 MP/L	>100	Microesferas	Preliminar	Grades /CA ^a	58,6%
					Primário	Decantador Primário	84,1%
					Secundário	LA ^b /DS ^c	93,8%
Itália	18.000	3,6 MP/L	100–500	Fibra	Preliminar	Grades (6 mm)/CA ^a	-----
					Primário	Decantador Primário	47,3%
					Secundário	LA ^b /DS ^c	32%
					Terciário	Desinfecção (NaClO)	6,5%
Austrália	130.000	92,0 MP/L	25–500	Fibra	Preliminar	Grades (6 mm)/CA ^a	-----
					Primário	Decantador Primário	97,6%
					Secundário	LA ^b /DS ^c	>98%
Irã	22.000	12,667 MP/L	37–500	Fibra	Preliminar	Grades (20 mm)/CA ^a	-----
					Primário	Decantador Primário	72,3%
					Secundário	Tanque anóxico/DS ^c	24,4%
Reino Unido	184.703	3–10 MP/L	-----	Fibra	Preliminar	Grades (12 mm)/CA ^a	6%
					Primário	Decantador Primário	60–76%
					Secundário	LA ^b /DS ^c	92%
					Terciário	Filtros biológicos	96%
Coreia do Sul	26.545	4.200 MPs/L	-----	Fragmentos	Primário	Decantador Primário	89,9%
					Secundário	LA ^b /DS ^c	53,8%
					Terciário	Cagulação/floculação	54,7%

a: Caixa de areia

b: Lodos ativados

c: Decantador secundário

As diferenças na concentração de MPs entre várias ETEs podem ser atribuídas a uma série de fatores, como população atendida, pontos de amostragem, uso do solo, fontes de esgoto (residencial, comercial ou industrial), presença de redes de esgoto conjuntas com a drenagem urbana e as tecnologias de tratamentos adotadas (Yaseen, *et al.*, 2022).

Como as ETEs são a etapa final do ciclo antrópico da água, elas são receptoras de cargas cumulativas de contaminantes derivados da indústria, aterros sanitários, águas residuais domésticas e águas pluviais. Além disso, as ETEs também atuam como o elo entre os ciclos naturais e antropogênicos da água e, portanto, atuam como as barreiras definitivas contra esses contaminantes indesejados antes que os MPs sejam liberados no ambiente aquático natural.

Contudo, com base dos valores de eficiência de remoção de MPs apresentados na Tabela 3.3, mesmo em sistemas congêneres as eficiências de remoção podem exibir valores discrepantes. As variações nas concentrações de MPs nessas ETEs podem estar parcialmente relacionadas a diferentes coletas de amostras, a métodos de pré-tratamento, a análises aplicadas nesses estudos, a parâmetros de projeto de cada ETE e a variações climáticas. Estes dados também evidenciam que mesmo com elevada remoção de MPs nas estações de tratamento de esgoto, ainda há partículas remanescentes no efluente, e assim, estas podem adentrar no meio ambiente.

Neste contexto, apesar da liberação de MPs pelas estações de tratamento de esgoto, elas possuem papel fundamental para evitar que uma elevada concentração de MPs seja descartada no meio ambiente.

3.5 REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Os sistemas de tratamento de esgotos convencionais não são projetados para remover materiais plásticos, tendo como poluentes alvo a matéria orgânica e, em alguns casos, nitrogênio e fósforo, de modo que os efluentes tratados possam ser lançados em corpos receptores ou no solo sem causar danos ambientais (Talvitie *et al.*, 2017b).

Os MPs geralmente não serão degradados em nenhum ponto ao longo do processo e, como consequência, qualquer plástico não removido durante as etapas iniciais de tratamento permanecerá nos sólidos ou no efluente após o processamento (Sun *et al.*, 2019). Muitos MPs de estações de tratamento de esgoto serão, portanto, lançados diretamente no ambiente aquático por meio do efluente final ou no solo em decorrência da utilização do lodo de esgoto como insumo agrícola (Browne *et al.*, 2011b; Ciešlik *et al.*, 2015). Os processos de tratamento de

esgotos envolvem quatro níveis denominados de tratamento preliminar, primário, secundário e terciário, como ilustra a Figura 3.1.

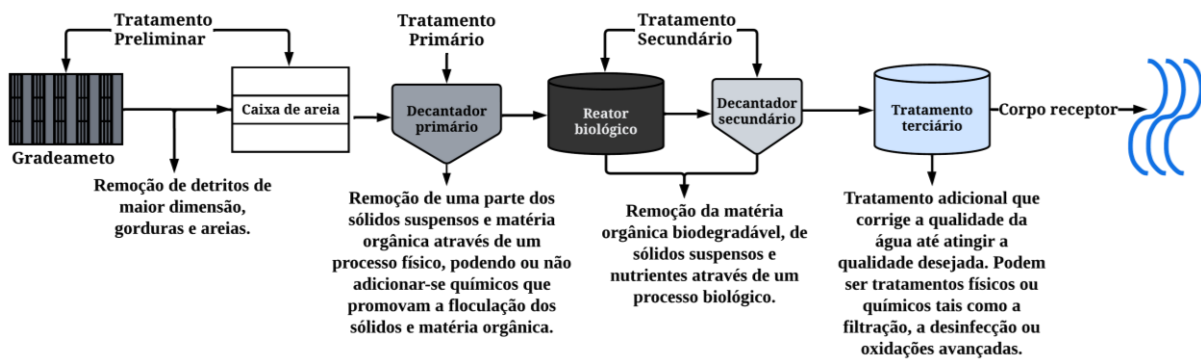


Figura 3.1- Fluxograma genérico de uma estação de tratamento de esgoto (ETE).

No tratamento preliminar, onde ocorre remoção de material grosseiro por meio de grades e peneiras, o principal efeito negativo dos MPs é o bloqueio dessas estruturas. Embora as partículas de pequeno porte não bloqueiem grades grossas cuja distância de grade geralmente varia de 16 a 25 mm, eles podem causar bloqueio em grades finas com distância de grade de 3 a 10 mm, devido aos grandes volumes de esgoto afluyente (Zhang & Chen, 2020). Foi relatado que apenas 35-59% dos MPs poderiam ser removidos por tratamento preliminar em ETEs (Sun *et al.*, 2019).

Complementando o tratamento preliminar, a desarenação é um tratamento clássico usado em estações de tratamento de águas residuárias para remover areia, porém, dependendo de seu projeto e operação, pode contribuir consideravelmente para a remoção de MPs ou sua fragmentação. Desta forma, os sistemas utilizados para remover areia podem proporcionar a remoção MPs com eficiência de 21,4% a 50% (Bilgin *et al.*, 2020).

O tratamento primário, geralmente composto pela operação de sedimentação em decantadores é usado para remover sólidos em suspensão e constitui o principal processo de remoção de MPs no tratamento primário, ou seja, MPs suspensos e sedimentáveis com tamanhos de partículas relativamente maiores podem ser removidos nele (Talvitie *et al.*, 2017b). Estudos apontam que 50-98% das partículas de MPs podem ser removidas durante o tratamento primário, que tende a ser o maior contribuidor para a remoção de MPs (Michielssen *et al.*, 2016; Murphy *et al.*, 2016; Blair *et al.*, 2019). Porém, nos decantadores primários, o mecanismo de remoção se dá por meio da sedimentação por gravidade, dessa forma, a eficiência de remoção de MPs pode ser afetada pelo tipo e formato dos MPs. Liu, X, *et al.* (2019) relataram uma eficiência de remoção de 40,7% em um decantador primário de uma estação de tratamento de esgoto, contendo predominantemente MPs na forma de fibra no afluyente. Em estudo

semelhante Hidayaturrehman & Lee (2019) estimaram a remoção de MPs em nível de tratamento primário e constataram uma eficiência de remoção de 56,8 % para um agregado de microesferas, fibra e fragmentos plásticos.

O tratamento secundário em ETEs consiste em processos biológicos, aeróbios ou anaeróbios como, por exemplo, sistemas de lodos ativados, lagoas de estabilização, reator anaeróbio de manta de lodo (RAFA), dentre outros. O processo de Lodos Ativados é a tecnologia de crescimento suspenso mais utilizada para o tratamento biológico de águas residuárias por sua flexibilidade operacional e elevadas eficiências de remoção de poluentes orgânicos biodegradáveis. Uma vez que a ocorrência de MPs em águas residuárias foi amplamente considerada, o desempenho do sistema de lodos ativados também foi avaliado na remoção de MPs (Hidayaturrehman & Lee, 2019; Liu, X, *et al.*, 2019; Lares *et al.*, 2018).

No sistema de lodos ativados são propostos dois mecanismos responsáveis pela remoção de MPs. Uma primeira hipótese as partículas de MPs servem como superfície suporte para adesão dos microrganismos presentes no tanque de aeração e formação de biofilme, conforme é demonstrado na Figura 3.2a. Um outro enfoque seria a adsorção/agregação dos MPs nos flocos presentes no tanque de aeração, como ilustrado na Figura 3.2b. Em ambos os casos a remoção dos MPs se dará por meio de sedimentação nos decantadores secundários, sendo incorporados no lodo de excesso retirado do sistema (Magni *et al.*, 2019; Murphy *et al.*, 2016).

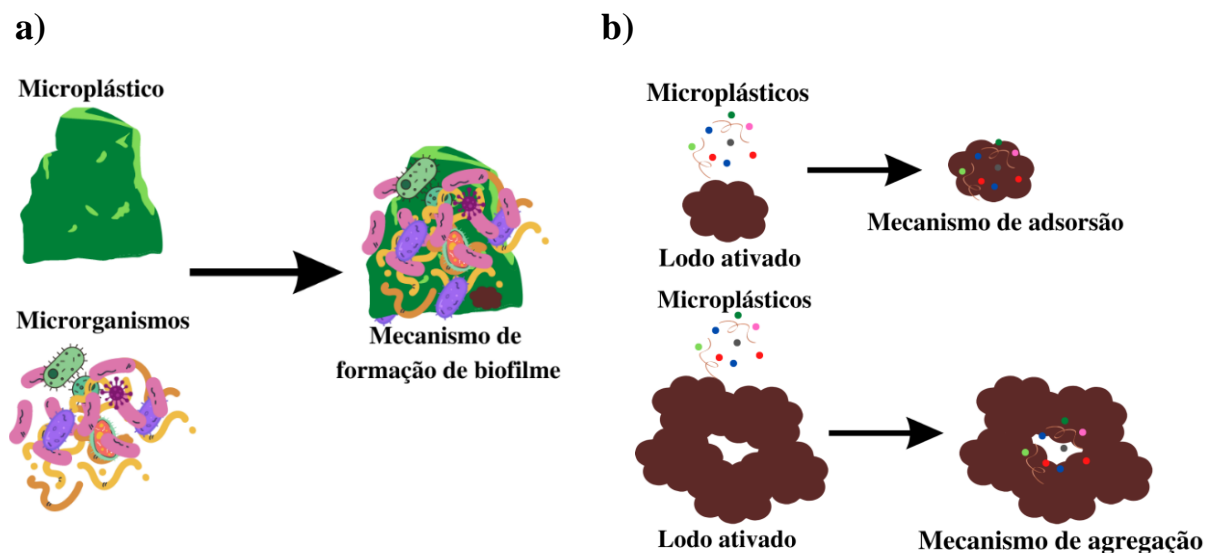


Figura 3.2-(a) Mecanismo de remoção de MPs no processo de formação de biofilme e b) Mecanismo de remoção de MPs no processo de lodos ativados.

Estudos apontam que o sistema de lodos ativados pode contribuir com cerca de 3,6% a 42,9% de remoção de MPs (Carr *et al.*, 2016; Lares *et al.*, 2018; Mason *et al.*, 2016). Liu, X, *et*

al. (2019) avaliaram a remoção de MPs em sistemas de lodos ativados modificado anaeróbio-anóxico-óxico (A²O) e observaram uma remoção de 16,6% de MPs durante a etapa biológica.

A remoção dos MPs relacionada ao processo de lodos ativados depende principalmente do tipo (filme, fragmento, microesferas, fibra, etc.) e tamanho dos MPs no esgoto. Estudos indicaram que MPs em forma de filme com tamanho semelhante aos sólidos suspensos de esgoto (<20 µm) e em forma de fibra podem facilmente adsorver por EPS e se depositar junto com o lodo no tanque de decantação secundário, representando a maior faixa de remoção (Xu *et al.*, 2019b). Todavia, outros pesquisadores sugerem a maior eficácia de remoção para partículas de tamanho de 1 a 5 mm (Lares *et al.*, 2018).

Os fatores que podem afetar a eficiência de remoção de MPs do processo de lodos ativados são o tempo de detenção hidráulica e o nível de nutrientes nas águas residuais, ou seja, quanto maior o tempo de contato, maiores são as chances da formação e consolidação do biofilme na superfície dos MPs, resultando em modificação do tamanho e da densidade relativa e, conseqüentemente, favorecendo a sua remoção no decantador secundário (Rummel *et al.*, 2017; Carr *et al.*, 2016).

No estudo de Long *et al.* (2019) parâmetros incluindo tamanhos de partículas, tipos de polímeros e formas foram considerados ao investigar os impactos de diferentes processos de tratamento nos desempenhos de remoção de MPs. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que a eficiência de remoção tende a aumentar à medida que os tamanhos das partículas diminuem, e duas razões podem explicar esse fenômeno. Em primeiro lugar, MPs de pequeno porte tiveram menor tempo de retenção causado pela rápida sedimentação nos processos de tratamento de águas residuárias. Em segundo lugar, os MPs de tamanho pequeno podem ser facilmente agregados e rapidamente sedimentados no lodo, de modo que sua distribuição vertical varia à medida que os tamanhos das partículas diminuem.

Estudos demonstram que a presença de MPs em sistemas de Lodos ativados pode afetar a eficiência de remoção de nitrogênio, matéria orgânica, oxigênio dissolvido, nitrogênio total e fósforo total (Xiao *et al.*, 2015; Liu, H, *et al.*, 2017). Além disso, Sun *et al.* (2018) constataram que a presença de MPs pode inibir o processo de desnitrificação em decorrência da alteração nos mecanismos mediados por microrganismos devido ao declínio do crescimento de nitrificadores e desnitrificadores resultante da toxicidade aguda dos MPs no meio, de modo que a amônia seja acumulada em vez de removida.

Embora os processos tradicionais de tratamento registrem uma quantidade razoável de remoção de MPs, o efluente ainda contém partículas de pequeno porte, que podem ser eliminadas por tratamento avançado antes do descarte no corpo receptor (Talvitie *et al.*, 2017b).

Em geral, como mecanismos de tratamento terciário, a coagulação/floculação e o biorreator de membrana têm se destacado no cenário de remoção de MPs. O processo de coagulação/floculação é um método eficiente para remoção de partículas, onde observou-se que a coagulação pode remover mais de 35% de MPs da água (Ma *et al.*, 2019). De fato, a coagulação como etapa isolada não é capaz de remover os MPs, pois incorpora os MPs nos flocos, assim, supõe-se que a coagulação junto com a sedimentação pode remover um volume expressivo de MPs do efluente (Zhang & Chen, 2020).

O biorreator de membrana é a técnica mais popular para o tratamento de efluentes recalcitrantes devido à sua alta capacidade de remoção dos contaminantes. Isso ocorre devido à biodegradação e ao mecanismo de filtração por membrana, que permite a passagem apenas de pequenas moléculas de solução, enquanto outros materiais como partículas sólidas, biomassa e macromoléculas, são capturados na membrana e removidos com o lodo (Seow *et al.*, 2016). A tecnologia de biorreator de membrana pode remover MPs em até 99,9% (Talvitie *et al.*, 2017).

No entanto, estes métodos (coagulação/floculação e o biorreator de membrana) têm desvantagens notáveis, incluindo elevados custos operacionais associados aos equipamentos necessários, além disso, alguns dos subprodutos gerados durante o processo podem contribuir para a poluição secundária (Ali *et al.*, 2021). O biorreator de membranas, por exemplo, normalmente é suscetível à incrustação da superfície da membrana, levando à redução da eficiência de remoção e ao aumento dos custos operacionais (Enfrin *et al.*, 2020). Os métodos de floculação requerem a adição de quantidades substanciais de coagulantes químicos, muitos dos quais são eles próprios poluentes (como cátions metálicos) e não podem ser facilmente recuperados (Zhang *et al.*, 2021).

Em geral, os métodos clássicos empregados no tratamento de esgotos, com foco na remoção de carbono, nitrogênio e fósforo promovem apenas a transferência da fase aquosa para o lodo dos MPs presentes no esgoto, resultando em solução parcial para o problema da presença de MPs nas ETEs uma vez que no efluente final ainda estão presentes partículas de MPs de tamanho pequeno e que não foram removidos ao longo das etapas de tratamento de esgotos que compõem a ETE. Diante dessa limitação, torna-se imprescindível desenvolver tecnologias aprimoradas com foco específico na remoção de MPs, a fim de garantir a eficiência dos processos de tratamento de esgotos sanitários.

Dentre as tecnologias estudadas para a remoção de MPs de efluentes de ETE destaca-se a adsorção por meio de materiais magnéticos. Esta abordagem é promissora uma vez que os adsorventes magnéticos podem ser rapidamente recuperados da fase líquida por meio da

aplicação de um campo magnético, tornando-a uma opção que mitiga o risco de poluição secundária como rejeito de produtos químicos (Shi *et al.*, 2022). Numerosos tipos de materiais magnéticos foram investigados e mostraram eficácia na remoção de MPs da água, incluindo nanotubos de carbono magnéticos, nanopartículas magnéticas, biocarvão magnético, entre outros. Esses adsorventes têm sido usados para remover vários tipos de MPs (com tamanhos de partículas variando de 1 a 1240 μm), incluindo PS, PET, PEAD, PA, PP, PVC e PEBD (Tang, Y. *et al.*, 2021; Heo *et al.*, 2022; Li J. *et al.*, 2023b).

3.6 REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS POR MEIO DE NANO-PÓ MAGNÉTICO

Conforme relatado anteriormente, recentemente, o uso de materiais magnéticos tem recebido atenção como um método eficaz para a captura de MPs, em face de uma grande área de superfície ativa com a capacidade de coleta magnética dos MPs presentes em diferentes matrizes, ao mesmo tempo que são baratos e disponíveis em grandes quantidades (Li H. *et al.*, 2021). De modo geral, a separação magnética é baseada principalmente na hidrofobicidade dos MPs, o que permite que eles sejam magnetizados e se liguem a materiais magnéticos (He D. *et al.*, 2021b). O movimento dos MPs magnetizados pode então ser controlado por um campo magnético aplicado, facilmente removido das águas residuárias, conforme ilustrado no esquema da Figura 3.3.

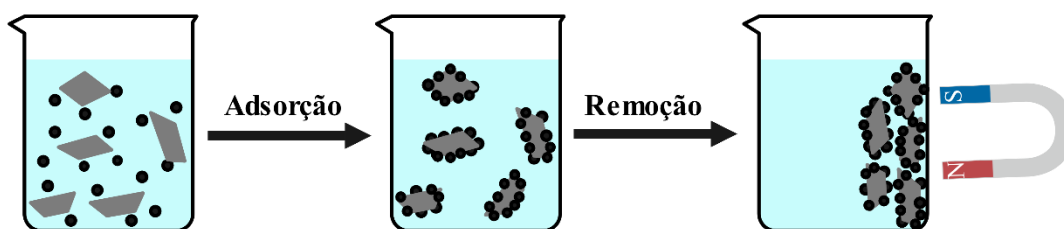


Figura 3.3- Modelo esquemático do processo de adsorção de MPs por adsorventes magnéticos.

Entre grandes variedades de materiais magnéticos, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro emergiram, recentemente, como excelentes candidatas para remoção de MPs devido à sua melhor estabilidade química, toxicidade baixa e o controle de suas propriedades magnéticas (Nil *et al.*, 2022).

Sabe-se que a produção de nanopartículas magnéticas é realizada por métodos de co-precipitação, sonoquímica, decomposição térmica, microemulsão e ablação a laser (Shukla *et al.*, 2021). A síntese de nanopartículas mais comumente utilizada é a co-precipitação de sais de ferro em soluções aquosas, ou seja, a precipitação simultânea de íons ferrosos e férricos iniciada pela adição de uma base (NaOH, KOH, NH₄OH). A popularidade da síntese por co-precipitação

se deve aos produtos químicos baratos procedimentos experimentais simples a temperaturas moderadas (<100 °C) e sem produtos tóxicos ou subprodutos.

Na literatura são reportados diversos estudos sobre uso de nanopartículas aplicadas na remoção de MPs. Por exemplo, Shi *et al.*, (2022) magnetizaram MPs carregando nano-Fe₃O₄ nas superfícies de partículas de MPs e posteriormente os removeram usando um campo magnético externo alcançando eficiência média de remoção de quatro tipos comuns de MPs, incluindo PE, PP, PS e PET, de 62,83 a 86,87%.

Além disso, Grbic *et al.*, (2019) relataram que nanopartículas de ferro funcionalizadas com hexadeciltrimetoxissilano (agente silano de cadeia longa) apresentaram uma alta recuperação de esferas de PE e PS (< 20 µm) com uma eficiência de 96% e 88%, respectivamente. Adicionalmente, Heo *et al.*, (2022) utilizaram o processo de remoção adsortiva de partículas de poliestireno (<1 µm) usando nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e obtiveram uma eficiência de remoção do poliestireno 90%.

No entanto, as nanopartículas magnéticas podem apresentar comportamento de agregação variável sob diferentes condições ambientais, levando potencialmente a baixas eficiências de remoção em resposta a flutuações na qualidade da água. Por exemplo, nanopartículas magnéticas são propensas a agregação rápida sob condições de baixo pH, com a área superficial específica reduzida levando a reduzir a capacidade adsortiva, resultando em baixo desempenho de remoção de MPs (Ditsch *et al.*, 2005). Para contornar esse efeito adverso, o revestimento superficial faz se necessário para melhorar sua dispersibilidade em água. Em particular, são necessárias modificações na superfície para evitar aglomeração, uma vez que as nanopartículas nuas têm estabilidade insuficiente a longo prazo.

A cobertura da superfície com ácido cítrico (CA) fornece uma solução coloidal termodinamicamente estável (Racuciu *et al.*, 2006). Além disso, o AC é um material de revestimento orgânico amplamente utilizado na fabricação de nanopartículas devido a sua biocompatibilidade e a baixa toxicidade, além do fato de que pode alterar a carga e a hidrofobicidade das superfícies, deixando grupos carboxila adicionais na superfície das nanopartículas.

No presente trabalho, será empregado um nano-pó composto por nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC) para a remoção de MPs de soluções aquosas. Este material apresenta diversas vantagens, como a estabilidade coloidal aprimorada pelo revestimento com ácido cítrico, que previne a aglomeração das nanopartículas e mantém uma alta área de superfície específica, essencial para a remoção eficaz dos MPs.

Além disso, o ácido cítrico é conhecido por sua biocompatibilidade e baixa toxicidade, garantindo que o uso dessas nanopartículas não introduza novos contaminantes tóxicos no ambiente. A presença de grupos carboxila adicionais na superfície das nanopartículas permite interações mais fortes com MPs de diferentes composições, aumentando a eficácia da remoção.

Por fim, as nanopartículas revestidas mantêm suas propriedades magnéticas, permitindo que os MPs sejam facilmente removidos por um campo magnético externo. Isso simplifica o processo de separação e recuperação dos MPs da solução, tornando o método altamente eficiente e prático. Em resumo, o uso de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com ácido cítrico representa uma abordagem promissora para a remoção de MPs de soluções aquosas, combinando eficácia, segurança e facilidade de uso.

3.7 LODOS DE ESGOTO COMO FONTES DE MICROPLÁSTICOS

Conforme observado a partir dos trabalhos pesquisados na literatura científica, em geral, as estações de tratamento de esgotos removem com eficiência os MPs. Diversos estudos apontam que as ETEs, a depender do tipo de tecnologia utilizada no tratamento, removem efetivamente quase 99% dos MPs presentes nos esgotos afluentes (Sun *et al.*, 2019; Lares *et al.*, 2018; Murphy *et al.*, 2016; Hidayaturrahman & Lee, 2019). Isso levanta a questão: para onde vão os MPs?

Estudos realizados em ETEs com diferentes tecnologias de tratamento indicaram que a remoção dos MPs da fase líquida se dá, prioritariamente, pela sua transferência para a fase sólida, ou seja, os lodos gerados nas diferentes etapas do tratamento (Jagadeesh & Sundaram, 2021).

Embora as ETEs representem a última barreira antes do lançamento de efluentes tratados que contêm MPs no meio ambiente, elas não têm função direta de eliminação dos MPs, ou seja, os tratamentos convencionais de esgotos sanitários apenas permitem a transferência das partículas da fase aquosa para a fase semissólida, dependendo do tipo de tratamento empregado (Collivignarelli *et al.*, 2021).

Segundo Mahon *et al.* (2017), a maioria dos MPs removidos nas estações de tratamento ficam retidos no lodo de esgoto, além disso, o lodo não alterara a quantidade de MPs, e sim as suas características físicas. Além disso, Talvitie *et al.*, (2017b) concluíram que 20% dos MPs retidos no lodo secundário retornam para o tanque de aeração em decorrência do processo de recirculação do lodo.

A quantidade de MPs relatada em lodos gerados em ETEs varia entre países e regiões. Por exemplo, Mahon *et al.* (2017) encontraram 4.196 a 15.385 partículas kg^{-1} (peso seco) em lodo de sete ETEs diferentes na Irlanda, enquanto Li *et al.* (2018a) relataram 1.600 a 56.400 partículas kg^{-1} de lodo seco em 28 diferentes estações de tratamento de águas residuais em 11 províncias chinesas.

As principais etapas envolvidas no processo de estabilização do lodo gerado pela ETE são o adensamento ou espessamento (remoção de umidade), estabilização (remoção de matéria orgânica), condicionamento (preparação para a desidratação), desaguamento ou desidratação (remoção de umidade), higienização (remoção de organismos patogênicos), e disposição final (destinação final dos subprodutos) (Andreoli *et al.*, 2001).

Os processos usuais de tratamento de lodo de esgoto (como secagem térmica, digestão anaeróbia ou estabilização com cal) impactam nas características dos MPs. Mahon *et al.* (2014) apontam que o processo de tratamento poderia ter um efeito positivo ou negativo no tamanho e abundância das partículas de MPs no lodo de esgoto. Foi observado que a estabilização com cal, por exemplo, tem um efeito negativo ao tornar as fibras mais quebradiças, o que causa fragmentação e produção de inúmeras partículas menores, o que ocasiona em um aumento da disponibilidade e as taxas de adsorção/absorção de MPs ao diminuir o tamanho.

Considerando esses impactos no tratamento do lodo e as características resultantes dos MPs, é essencial abordar também a disposição final adequada desses resíduos. No Brasil, o gerenciamento adequado dos resíduos é realizado com base na sua classificação ambiental, de acordo com a norma NBR 10.004. Segundo essa norma os resíduos são classificados em: classe I – perigosos; classe II – não perigosos; classe IIA – não inertes; resíduos classe IIB – inertes.

Como alternativas para a disposição dos lodos de esgoto citam-se o encaminhamento para aterros sanitários, o reaproveitamento industrial (Fabricação de tijolos e cerâmicas), a incineração, além das alternativas que preveem o uso benéfico como, por exemplo, a reciclagem agrícola (recuperação de solos degradados) (Godoy, 2013; Sobik-Szołtysek, 2019).

O uso da incineração como alternativa de gerenciamento pode destruir MPs devido ao aquecimento a altas temperaturas (mais de 500 °C), no entanto, a destruição pode emitir substâncias nocivas, como bifenilos policlorados e dioxinas (Lambert *et al.*, 2017). Por outro lado, a deposição de MPs em aterros sanitários apresenta riscos ambientais devido à sua capacidade de migrar para as águas subterrâneas por meio do lixiviado do aterro (He, P. *et al.*, 2019).

A aplicação do lodo (biossólido) na agricultura ou para a recuperação de áreas degradadas é a técnica de gerenciamento de lodo mais comumente aplicada em todo o mundo,

e uma forma de reciclar nutrientes e matéria orgânica. Essa técnica pode resultar em melhora das propriedades do solo e aumento a fertilidade do solo, mas também pode levar à contaminação de solos agrícolas por MPs (Lofty *et al.*, 2022).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 375/2006, estabelece que a caracterização do lodo de esgoto ou produto derivado a ser aplicado na agricultura deve incluir a determinação de substâncias orgânicas no lodo de esgoto, ou produto derivado, e no solo. A mesma resolução classifica o lodo de esgoto de acordo com suas especificações de uso em Classe A (poderão ser utilizados para quaisquer culturas) e Classe B (utilização restrita ao cultivo de café, silvicultura, culturas para produção de fibras e óleos).

No caso do Distrito Federal, o Conselho do Meio Ambiente do Distrito Federal (CONAM), publicou em 18 de julho de 2006, a Resolução CONAM N° 03/2006, que atualmente, regulamenta os mecanismos e procedimentos para o uso agrícola do lodo. Entretanto, tanto a resolução CONAMA 375/2006 quanto a CONAM 03/2006, não apresentam limites de tolerância para os poluentes emergentes em geral, como os MPs, fármacos, dentre outros. As concentrações máximas admissíveis no lodo para organismos patogênicos e metais pesados definidas na Resolução CONAM 03/2006, são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4- Níveis máximos admissíveis de patógenos e metais pesados nos lodos de esgoto classificados como A.

Parâmetro	Máximo Admissível
Patógenos	
Coliformes termotolerantes	103 NMP/g de matéria seca
Coliformes termotolerantes	Menor que 1 ovo a cada 4 g de matéria seca
Salmonella sp	Ausência em 10 g de matéria seca
Vírus entéricos	Menor que 1 UFP ou UFF por 4 g de matéria seca
Cistos viáveis de protozoários	Menor que 1 a cada 4 g de matéria seca
Metais pesados	
Arsênio	20 mg.kg ⁻¹
Bário	1.300 mg.kg ⁻¹
Cádmio	26 mg.kg ⁻¹
Cobre	1.500 mg.kg ⁻¹
Chumbo	500 mg.kg ⁻¹
Cromo	1.000 mg.kg ⁻¹
Mercúrio	15 mg.kg ⁻¹
Molibdênio	50 mg.kg ⁻¹

Tabela 3.4- Níveis máximos admissíveis de patógenos e metais pesados nos lodos de esgoto classificados como A. (Continuação).

Níquel	420 mg.kg ⁻¹
Selênio	50 mg.kg ⁻¹
Zinco	3.00 mg.kg ⁻¹

NMP: Número Mais Provável

UFF: Unidade Formadora de Foco

UFP: Unidade Formadora de Placa

Embora a aplicação de biossólidos tenha efeitos benéficos na fertilidade do solo, ela possibilita a contaminação com MPs por meio da lixiviação destas partículas, podendo ocasionar a contaminação por meio dos poluentes adsorvidos nos MPs e impactos sobre microrganismos, plantas, animais e no ser humano (Liu, H. *et al.*, 2021).

Hoje, as tecnologias para evitar totalmente a presença de MPs no efluente das estações de tratamento de esgoto quanto no lodo são escassas. No entanto, um dos maiores obstáculos para o desenvolvimento de tais tecnologias é a falta de um protocolo padrão para medir a taxa de captura de MPs e, portanto, identificar as melhores práticas em sua remoção de efluentes e lodos.

Atualmente, não existe um protocolo padronizado para a quantificação dos MPs. Na literatura são mencionados que os MPs são classificados por peso, tamanho, área de superfície, por volume, ou como uma razão de peso (Milojevic, 2021). Em última análise, isso significa que os MPs estão sujeitos a uma definição ampla e subjetiva e podem se referir a uma ampla gama de polímeros, tamanhos de partículas e densidades, o que dificulta a capacidade de comparação entre os estudos.

A identificação confiável de partículas microplásticas em várias matrizes ambientais ainda é limitada. Primeiro, alguns MPs estão presentes em nível de traços no ambiente, exigindo assim alta sensibilidade para técnicas de detecção. Ao mesmo tempo, esses MPs apresentam um estado misto, contendo diferentes tipos, difíceis de distinguir rapidamente por técnicas de detecção (El Hayany *et al.*, 2022).

Neste sentido, estudos em relação aos MPs estão se tornando crescentes entre a comunidade científica e têm mostrado o quão desafiador e complexo é a análise de MPs. Embora existam muitas técnicas e métodos, faltam protocolos padronizados para a extração, análise qualitativa e quantitativa de MPs de diferentes matrizes amostrais. Portanto, há uma necessidade urgente de desenvolver métodos eficientes e abrangentes de extração, identificação e quantificação para obter dados comparáveis.

4. METODOLOGIAS EMPREGADAS EM ANÁLISES DE MICROPLÁSTICOS

Conforme já relatado, apesar da crescente preocupação com a poluição ocasionada por MPs, ainda não existe um método padrão que seja aceito e aplicado globalmente para a detecção, entretanto, há um fluxo de cinco etapas que é frequentemente descrito na literatura que engloba a coleta de amostras, o pré-tratamento da amostra, a extração dos MPs. Embora os métodos utilizados em cada etapa ainda não estejam padronizados, diferentes técnicas podem ser aplicadas de acordo com as características da amostra, uma vez que os MPs podem estar presentes tanto no esgoto quanto no lodo de esgoto.

4.1 AMOSTRAGEM DE MICROPLÁSTICOS EM EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Os MPs em ETEs são distribuídos de forma heterogênea em águas residuárias e lodos dentro dos diferentes processos. Embora não existam métodos padronizados para amostragem de MPs em ETEs, várias metodologias de têm sido aplicadas com sucesso, incluindo amostras não discretas como por exemplo, bombeamento contínuo acoplado a filtração (conjunto de peneiras) *in situ* e discretas, que são coletadas manualmente ou com um amostrador automático, como evidenciado na Tabela 4.1.

O primeiro caso, onde a separação é feita *in situ* (no local de amostragem) tem a vantagem de uma grande vazão nos pontos de coleta, o que possibilita a separação correspondente a um maior volume de amostra. Deve-se ter cuidado com a contaminação cruzada dessas amostras, pois a separação é feita em um ambiente com maior exposição à contaminação quando comparado a um laboratório fechado e melhor controlado (Alvim *et al.*, 2020).

O processo de separação é geralmente realizado com uma série de peneiras de diferentes aberturas por onde passa um fluxo contínuo de efluente. As aberturas das peneiras são escolhidas de acordo com a faixa de tamanho dos MPs a serem coletados (Wang & Wang, 2018).

O monitoramento desse procedimento é importante uma vez que efluentes constituídos com alta carga orgânica tendem a bloquear rapidamente as peneiras. Além da desvantagem do bloqueio da peneira, a morfologia da micropartícula também influencia o processo de separação. As microfibras, por possuírem uma alta relação comprimento/espessura, podem ser retidas horizontalmente na peneira ou passar longitudinalmente para uma peneira de abertura

menor. Para obter resultados mais homogêneos e com menos erros de separação e quantificação, a etapa de amostragem deve ser bem avaliada e estabelecida de forma a fornecer dados reprodutíveis e comparáveis (Ziajahromi *et al.*, 2017).

Tabela 4.1- Método de amostragem relatado, equipamentos e locais de amostragem de esgoto e lodo em ETEs.

Equipamentos	Local de amostragem	Volume amostrado (L)	Referências
Baldes de aço de 10 L e garrafa de vidro	Afluente	6	Xu <i>et al.</i> , 2018a
	Decantador primário	6	
	Decantador secundário	6	
	Efluente final	12	
Recipientes de plástico	Afluente	1–2	Michielssen <i>et al.</i> , 2016
	Efluente preliminar	1–6	
	Decantador primário	10–20	
	Decantador secundário	10–20	
	Efluente final	34–38	
Dispositivo de filtro com uma bomba elétrica	Afluente	6	Talvitie <i>et al.</i> , 2015a
	Decantador primário	6	
	Decantador secundário	6	
	Efluente final	12	
Béquer	Lodo excesso	-----	Talvitie <i>et al.</i> , 2017b
	Lodo seco	-----	
Bomba + peneiramento	Lodo primário	-----	Gies <i>et al.</i> , 2018
	Lodo secundário	-----	
Dispositivo de amostragem + conjunto de peneiras	Afluente	-----	Long <i>et al.</i> , 2019
	Efluente final	-----	

Após a amostragem e o peneiramento, outras técnicas de separação adicionais podem ser aplicadas para recuperar os MPs do meio da amostra. Entre elas, as mais comuns são triagem visual, separação por densidade e filtração (Alvim *et al.*, 2020). Infelizmente, ainda não existe um protocolo padrão para os procedimentos de amostragem e esse fato dificulta a comparação do número de MPs relatados em diferentes fontes.

A etapa subsequente à amostragem e peneiramento é a de pré-tratamento das amostras. O principal objetivo dessa etapa é a remoção das impurezas aderidas à superfície das partículas de MPs que podem comprometer a análise nas etapas seguintes.

4.2 TÉCNICAS EMPREGADAS NO PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

O principal objetivo do pré-tratamento está centrado na remoção das impurezas das amostras oriundas de ETEs, uma vez que a superfície dos MPs contém uma alta concentração de matéria orgânica e substâncias inorgânicas, formando biofilmes (majoritariamente em amostras de lodo), entretanto, sem afetar a integridade estrutural ou química dos polímeros (Conley *et al.*, 2019).

A digestão da matriz ambiental, para remoção da matéria orgânica aderida aos MPs, é essencial para uma identificação mais precisa, uma vez que a matéria orgânica pode muitas vezes ser confundida com MPs (por exemplo, fragmentos de algas mais escuros em matrizes oriundas de ambientes aquáticos), levando à superestimação das concentrações e aumentando o número de partículas sujeitas a análises posteriores, o que pode reduzir a taxa de sucesso para na identificação de MPs. Por exemplo, os picos observados nos espectrofotogramas que indicam os MPs reais podem ser bloqueados pelos números de onda do biofilme na análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Talvitie *et al.*, 2017b). Atualmente, os agentes de digestão consistem principalmente de ácidos, alcalinizantes, oxidantes e uso de enzimas. A Figura 4.1 sumariza os principais agentes empregados no processo digestivo de matéria orgânica aderida aos MPs.



Figura 4.1- Fluxograma dos principais mecanismos de digestão da matéria orgânica em MPs presentes em amostras de ETEs.

4.2.1 Digestão ácida

A digestão ácida consiste na degradação da matéria orgânica em temperatura elevada para acelerar o processo. Os reagentes comumente usados incluem ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido perclórico (HClO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄).

A resistência dos polímeros à digestão depende de vários fatores, como a presença de matéria orgânica na amostra e a temperatura da solução. Neste caso, é mais realista pensar que a digestão ácida terá algum efeito sobre a integridade dos plásticos, uma vez que o aquecimento é necessário para obter a celeridade do processo. Assim, a digestão ácida pode ser usada com cautela, pois pode levar à subestimação de MPs em amostras ambientais.

O uso de ácidos no processo de digestão gera a possibilidade de destruir e danificar os polímeros devido à agressividade dos agentes ácidos e aquecimento aplicado antes do processo de hidrólise. Em um estudo foi constatado que a poliamida (PA) pode ser totalmente destruída por 5 M HCl/HNO₃ a 60°C por 24 horas (Li *et al.*, 2020b). Dessa forma, deve haver um ótimo de concentração e temperatura usado para remover eficientemente o material biológico em um período razoável (He, D. *et al.*, 2018a).

O HNO₃ é amplamente utilizado na digestão ácida. No entanto, pode deixar resíduos oleosos, causar perda de nylon e dissolução de poliestireno de baixa densidade (PEDB), poliestireno de alta densidade (PEAD) ou amarelamento de polímeros. Catarino *et al.* (2017) também observaram que a digestão ácida com HNO₃ (35%) afeta a integridade do plástico, especialmente o Nylon, que foi completamente dissolvido após o tempo de reação.

O HCl, segundo reportado na literatura, é o agente menos eficaz na digestão de grandes quantidades de material biológico (Maes *et al.*, 2017). No entanto, Karami *et al.* (2017) relataram que HCl (37%) a 25°C apresentou eficiência de digestão superior a 95%, mas com fusão de PET. Essa contradição em relação ao método pode estar relacionada aos diferentes protocolos utilizados nos trabalhos pesquisados, com variações de concentração e temperatura e que, conseqüentemente, afetam a eficiência da digestão.

4.2.2 Digestão alcalina

Neste método, as amostras são digeridas usando um alcalinizante forte como Hidróxido de sódio (NaOH) ou Hidróxido de potássio (KOH), em temperaturas elevadas. A digestão alcalina é uma alternativa à digestão ácida com grande potencial, no entanto, também pode causar danos estruturais ou descolorir as partículas de MPs (Qiu *et al.*, 2016).

Semelhante ao tratamento ácido, a perda de amostra no tratamento básico pode levar à subestimação das partículas, levando a resultados errôneos. O uso de NaOH 10M em uma temperatura de 60 °C mostrou-se agressivo para alguns polímeros, resultando na destruição parcial das fibras de nylon e da fusão de fragmentos de polietileno (Cole *et al.*, 2014).

Em um outro estudo Hurley *et al.* (2018) utilizaram 6 diferentes tipos de digestões químicas para determinar qual reagente atinge a maior remoção de matéria orgânica em matrizes de lodo, e observaram que o uso de soluções alcalinas (1 M e 10 M de NaOH e 10% KOH a 60 °C) não são adequadas para a remoção de matéria orgânica, uma vez que não atingiram 70% de remoção de matéria orgânica para matrizes de lodo.

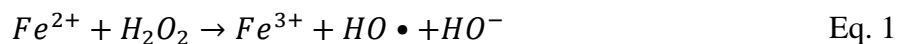
4.2.3 Agentes oxidantes

Processos oxidativos incluindo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e reagente de Fenton (H₂O₂ + catalisador férrico) são comumente usadas para digestão de efluentes de esgotos e amostras de lodo porque têm mais vantagens do que ácidas ou alcalinas nas mesmas condições de reação (tempo e temperatura de reação), incluindo remoção orgânica mais rápida e maior, e menor degradação para os MPs (Kang *et al.*, 2020).

Peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente e bem conhecido usado para a remoção de material orgânico. Segundo Gies *et al.* (2018), H₂O₂ em uma concentração de 30% quando adicionado à amostra digere a matéria orgânica com efeito mínimo sobre o polímero plástico em 7 dias. No entanto, ao aumentar a concentração de H₂O₂ para 35%, o tempo necessário para a digestão completa de todos os tipos de material biogênico foi de 7 dias com efeito simultâneo na natureza do conteúdo de MPs (Cole *et al.*, 2014).

Foram feitas tentativas para reduzir a influência de H₂O₂ na propriedade característica do conteúdo de MPs da amostra, reduzindo a concentração e o tempo de incubação. A esse respeito, Frias *et al.* (2019) recomendam H₂O₂ a 10% de concentração com tempo de exposição de 18 h para digestão completa da matéria orgânica com efeito mínimo sobre os resíduos de MPs.

Outra alternativa para oxidação da matéria orgânica é por meio da reação de Fenton, que consiste na utilização de uma solução salina inorgânica de Fe²⁺ que tem a função de ativar o peróxido de hidrogênio, atuando como catalisador e levando à formação de radicais hidroxila (Equação 1), que possui alto potencial de oxidação (2,80 V) (Tagg *et al.*, 2017). Além do menor tempo necessário, a reação não requer a adição de nenhuma energia externa, ou seja, a ativação do peróxido ocorre em condições ambientais de temperatura e pressão (Alvim *et al.*, 2020).



4.2.4 Digestão enzimática

As enzimas têm sido usadas como métodos alternativos de digestão, e tendem a ser menos perigosas e menos propensas a induzir danos aos MPs, uma vez que não são agressivas a essas matérias, no entanto, a eficiência da enzima irá variar com o tipo de material orgânico presente na amostra (Courtene-Jones *et al.*, 2017).

As enzimas têm sido usadas em muitos estudos para degradar ou hidrolisar tecidos biológicos, pois não distorcem ou degradam os polímeros plásticos, ao contrário da digestão

química. No entanto, a digestão enzimática também é um procedimento demorado e cada enzima é função do seu pH ideal e a condição de temperatura que tem que ser monitorado e mantido durante o experimento. Alguns exemplos de enzimas utilizadas no processo de digestão enzimática são celulase, lipase, quitinase, protease, proteinase-K (Tirkey & Upadhyay, 2021). A Tabela 4.2 sumariza as principais vantagens e desvantagens dos agentes empregados no processo digestivo de matéria orgânica aderida aos MPs.

Tabela 4.2- Vantagens e desvantagens das técnicas utilizadas para a digestão da matéria orgânica aderidas em MPs.

Processo de digestão	Vantagens	Desvantagens	Referência
Digestão ácida	Rápida decomposição da matéria orgânica; Custo relativamente baixo.	Possibilidade de destruir e danificar os polímeros devido à agressividade dos agentes ácidos e aquecimento aplicado.	Li <i>et al.</i> , (2020)
Digestão alcalina	Alta eficiência para certas matérias orgânicas; Custo relativamente baixo; Simplicidade no uso de reagentes básicos.	Pode causar danos estruturais ou descoloração dos MPs; Menor eficiência em matrizes de lodo; Risco de subestimação das partículas de MPs devido à perda de amostra.	Cole <i>et al.</i> , (2014)
Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	Método relativamente simples; Menor risco de alterar a estrutura dos MPs; Produz subprodutos menos tóxicos.	Longo tempo de operação chegando a 7 dias com base na quantidade de matéria orgânica.	Lv <i>et al.</i> , (2019)
Reagente de Fenton	Tempo de reação curto, com ativação do peróxido em temperatura e pressão ambiente; Controle do pH como parâmetro crítico na digestão; Menor risco de alterar a estrutura dos MPs	Verificou-se que temperaturas superiores a 60 °C fundiam MPs.	Carr <i>et al.</i> , (2016)
Digestão enzimática	Alta especificidade para material orgânico; Preserva melhor a integridade dos MPs; Baixa interferência química	Possível risco de contaminação devido ao longo período de reação e múltiplas etapas necessárias.	Alvim <i>et al.</i> , (2020)

4.3 TÉCNICA DE SEPARAÇÃO POR DENSIDADE (EXTRAÇÃO)

A metodologia de separação baseada em densidade é o método mais confiável e comumente usados para separar MPs de águas residuárias e lodos (Quinn *et al.*, 2017). A densidade das partículas se difere dos tipos de MPs ou do processo de fabricação, permitindo a classificação das partículas umas das outras com base nas diferenças de densidade. Geralmente, para fornecer fluviabilidade, a solução salina de alta densidade é aplicada como meio de extração para equilibrar a recuperação das partículas, a Figura 4.2 ilustra o processo e separação por densidade dos MPs.

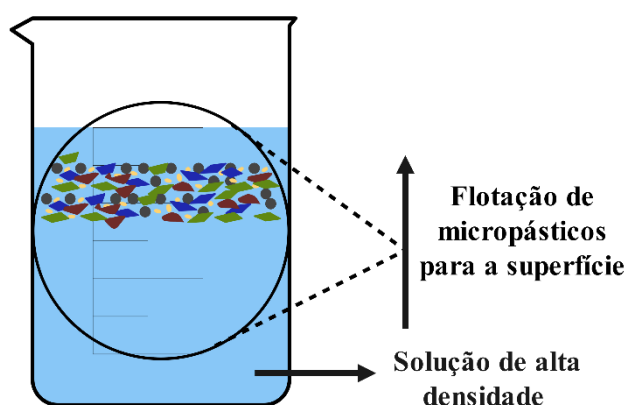


Figura 4.2- Modelo esquemático de separação por densidade.

Para flutuar todos os MPs, as amostras são misturadas a uma solução de maior densidade, como soluções de cloreto de sódio (NaCl), iodeto de sódio (NaI) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e agitadas por um tempo predeterminado. Posteriormente, o sobrenadante com as partículas plásticas é extraído por filtração sob pressão normal ou sistema a vácuo para as demais etapas do processamento (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). A Tabela 4.3 sumariza a densidade de diversas soluções de separação, incluindo NaCl, NaI, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ e $ZnBr_2$.

Tabela 4.3- Valores de densidades para as substâncias utilizadas no processo de separação (Fonte: Quinn & Ewins, 2017)

Produto	Densidade (g/cm³)
NaCl (Cloreto de Sódio)	1,2
NaI (Iodeto de Sódio)	1,6
ZnCl₂ (Cloreto de Zinco)	1,7
ZnBr₂ (Brometo de Zinco)	1,71
CaCl₂ (Cloreto de Calcio)	1,3

Os sistemas de filtração são comumente usados para a recuperação de MPs de amostras líquidas ou do sobrenadante da separação de densidade, que é passado por filtros de papel com tamanhos de poros de 1–2 μm (Crawford & Quinn, 2017). As partículas retidas nos filtros podem ser separadas com pinças para identificação (Rocha-Santos & Duarte, 2015). Dentre os meios filtrantes utilizados, podem ser citados filtros de fibra de vidro, nitrocelulose e policarbonato (Alvim *et al.*, 2020).

4.4 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS

Após a recuperação bem-sucedida, os MPs alvo requerem identificação adicional. Em geral, as identificações são feitas pela análise morfológica e pela análise química. Abordagens comumente usadas para identificações consistem em observação visual, coloração, espectroscopia e técnicas termoanalíticas.

Em geral, a caracterização de MPs pode ser classificada em caracterização física e caracterização química. A caracterização física refere-se principalmente à caracterização da distribuição de tamanho das partículas, bem como à avaliação de outros parâmetros físicos, como forma e cor. Por outro lado, a caracterização química é aplicada principalmente para identificar a composição química dos MPs (Sun *et al.*, 2019).

4.4.1 Métodos visuais

A identificação visual é o método mais amplamente utilizado, que inicialmente seleciona diretamente as partículas (1-5 mm) e algumas partículas suspeitas das amostras da mistura. Tem a vantagem de processar um grande número de amostras rapidamente e obter facilmente as propriedades físicas dos MPs, incluindo cor, forma e tamanho. No entanto, devido a diferentes padrões de diferentes discriminadores e pré-tratamento inadequado, leva a um viés da abundância de MPs, que é a maior desvantagem desse método.

As técnicas de identificação física envolvem predominantemente o uso de um microscópio de luz ou microscópio estéreo para enumeração e categorização visual de MPs por tamanho, forma e cor. Embora a imagem geral da abundância de MPs possa ser obtida de forma rápida e conveniente por meio dessas técnicas microscópicas, sua aplicação é limitada a partículas grandes. Por isso, este método apresenta um grau de subjetividade na caracterização. Alguns estudos combinaram a inspeção visual com um teste de agulha quente ou coloração fluorescente para auxiliar na identificação de partículas suspeitas como plásticos.

Técnicas ópticas são usadas para detectar e identificar a cor, a forma de vários tipos de MPs, como pellets, fibras, espumas, folhas e grânulos (Gies *et al.*, 2018). A precisão do método de visualização do olho diminui à medida que o tamanho dos MPs diminui (é eficaz apenas para uma faixa de tamanho de 1 a 5 mm) e, portanto, não é recomendado para a detecção e estimativa de MPs (Turan *et al.*, 2021). Um método de microscópio eletrônico, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), é a melhor técnica de visualização para identificar as MPs na amostra, com maior resolução e melhor qualidade (Cooper & Corcoran, 2010).

4.4.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Os MPs também podem ser analisados por técnicas baseadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), que produz imagens de MPs por meio da varredura da superfície com um feixe de elétrons focalizado de alta intensidade para irradiar a amostra para geração de imagens. Os sinais produzidos a partir da interação da amostra e do feixe de elétrons emitem elétrons secundários que são usados para gerar informações sobre a morfologia e topografia da amostra, e é usado para caracterizar a morfologia da superfície de MPs (Mahon *et al.*, 2017).

Essa interação elétron-amostra também produz fótons de raios X característicos (que são específicos do elemento) quando os elétrons se movem para estados de energia mais baixos após a colisão com o feixe incidente. Um detector EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia) diferencia esses raios-X característicos de diferentes elementos na amostra (Schwaferts *et al.*, 2019). Além disso, Pan *et al.* (2019) revelaram em seus estudos que durante a EDS de análise elementar de MPs, fortes picos de nitrogênio foram encontrados na superfície de poliestireno, polipropileno e polietileno, o que poderia ser um substituto para a biomassa, assim, a presença de nitrogênio intenso em amostras de MPs significa bioacumulação que revela uma forte interação entre biota e MPs.

4.4.3 Pirólise-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (Pyr-GC-MS)

A pirólise-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (Pyr-GC-MS) é uma técnica que decompõe termicamente as grandes moléculas de alto peso molecular de uma amostra por meio de clivagem mediada por calor na presença de uma atmosfera inerte, ou vácuo, para criar um conjunto de porções menores de baixo peso molecular. A composição dessas porções é posteriormente determinada por espectrometria de massa (MS) e fornece informações características quanto à composição estrutural das amostras de moléculas grandes de alto peso

molecular, permitindo assim que a composição da amostra seja identificada (Crawford e Quinn, 2017).

Além disso, apenas uma partícula microplástica pode ser analisada por exame executado por um tempo expressivo, o que proíbe a análise de grandes números de amostras. Outrossim, todas as abordagens de decomposição térmica são destrutivas para as amostras de MPs. Portanto, Pyr-GC/MS é sugerido como um complemento a outros métodos de identificação para obter um resultado experimental mais preciso (Ainali *et al.*, 2021).

A Py-GC-MS é a ferramenta analítica mais proeminente para identificação de MPs, bem como quantificação, possuindo uma ampla variedade de méritos, uma vez que realiza a detecção de MPs de pequeno porte, e não é influenciado por impurezas de amostras reais, devendo-se também destacar sua sensibilidade em comparação com outros métodos aplicados para análise (Pico & Barcelo, 2020).

Embora a matéria orgânica seja frequentemente uma fonte dessas interferências nas amostras estudadas, a ampla compatibilidade do Py-GC-MS com a maioria dos procedimentos de extração e purificação alivia a primeira afirmação. Essa instrumentação analítica também pode excluir qualquer etapa de pré-tratamento, pois a análise pode ser realizada diretamente nas matrizes líquidas ou sólidas. Outra perspectiva digna de nota, a pirólise analítica também é apropriada para a investigação de várias misturas de micro e nanoplásticos (partículas de plástico <100 nm); uma conquista de grande importância ao examinar amostras ambientais complexas (La Nasa *et al.*, 2020).

4.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é a técnica mais popular e amplamente utilizada para a identificação positiva do tipo de plástico de que são compostos os MPs em amostras ambientais devido a várias razões, como direcionamento, confiabilidade, abordagem não destrutiva e por que produz espectros específicos por infravermelho com padrões de bandas individuais para diferentes tipos de plásticos (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). Quando uma amostra é irradiada por luz infravermelha (intervalo de número de onda 400 - 4000 cm^{-1}), dependendo da estrutura molecular dos MPs, a radiação é absorvida e medida no modo de reflexão ou transmissão (Käppler *et al.*, 2016).

Na absorção de infravermelho, as ligações químicas da amostra mudam seu momento de dipolo tornando o grupo funcional polar detectável. Além disso, o FTIR pode não apenas identificar com precisão os tipos de polímeros dos MPs, mas também fornece mais informações

sobre o desgaste físico-químico, analisando sua intensidade de oxidação (Cooper & Corcoran, 2010).

No que diz respeito ao FTIR, existem três modos, incluindo refletância, transmissão e refletância total atenuada (ATR), que podem ser escolhidos de acordo com o tamanho, forma, transmitância e espessura das amostras. As análises no modo de refletância podem obter espectro de qualidade superior ao modo de transmissão para detritos finos (<100 µm) (Strungaru *et al.*, 2019). No caso de MPs opacos e espessos ou MPs em amostras complexas, o modo de transmissão é a melhor escolha. ATR-FTIR é adequado para identificar partículas de MPs maiores que 500 µm sem uma etapa de preparação de amostra. Normalmente é difícil obter um espectro estável com o modo de refletância, especialmente para amostras de forma irregular (Löder & Gerdts, 2015). Esse problema pode ser superado usando ATR-FTIR.

No entanto, o ATR-FTIR precisa entrar em contato com a superfície da amostra uma a uma com uma sonda ATR resultando em algumas amostras danificadas. Para ampliar a faixa de tamanho da análise FTIR, o micro-FTIR é então usado, o que permite a identificação de amostras com tamanho inferior a 10 µm (Wang & Wang, 2018). O Micro-FTIR permite caracterizar não apenas os tipos de polímeros, mas também a imagem das características físicas por meio da comutação da sonda e da lente do objeto (Kang *et al.*, 2020).

4.4.5 Espectroscopia Raman

Para identificação de MPs também é utilizada a espectroscopia Raman, que é uma técnica de espectroscopia vibracional que fornece informações na forma de espectros vibracionais, com base na dispersão inelástica da luz. O espectro obtido é como uma impressão digital da estrutura química, que permite a identificação das partículas presentes na amostra (Araujo *et al.*, 2018). Ele tem melhor resolução espacial para amostras de tamanho reduzido, altamente sensível a grupos funcionais não polares, bandas espectrais são estreitadas e baixa interferência devido à água são alguns benefícios da espectroscopia Raman sobre as técnicas de FTIR (Elert *et al.*, 2017). A microespectroscopia Raman tem a capacidade de detectar MPs tão pequenos quanto 1 µm e fornecer suas características químicas e estruturais, o que não é possível com outras técnicas espectroscópicas (Crawford & Quinn, 2017).

Os principais benefícios da espectroscopia Raman são que pequenas partículas de até 1 µm podem ser examinadas e que ela tem melhores respostas a grupos funcionais plásticos não polares do que outros métodos analíticos (Lenz *et al.*, 2015).

Entretanto, na espectroscopia Raman, o fundo de autofluorescência da matéria orgânica presente nos MPs é um grande obstáculo para a identificação dos MPs, pois ofusca os picos Raman (Tirkey & Upadhyay, 2021). Além disso, corantes fluorescentes, como Nile Red, foram usados em alguns estudos para pré-tratar a amostra de MPs para detecção Raman rápida e precisa (Maes *et al.*, 2017).

4.5 GARANTIA DE QUALIDADE E CONTROLE DE QUALIDADE

A garantia de qualidade (QA) e o controle de qualidade (QC) são práticas que devem ser consideradas nos estudos para determinação de MPs. O objetivo dos procedimentos de QA/QC é reduzir qualquer tipo de contaminação da amostra, estabelecer erros inerentes às técnicas de separação (durante os processos utilizados como filtração, peneiramento e separação de densidade), bem como durante a digestão química dos MPs. Portanto, estudos com ausência ou execução inadequada do QA/QC podem demonstrar dados incorretos sobre a avaliação da presença de MPs em ecossistemas (Alvim *et al.*, 2020).

Na literatura são descritas como medidas de QA/QC os seguintes aspectos: i) toda a equipe que trabalhará na análise de MPs deverá usar jaleco de algodão e luvas de nitrila, ii) a análise deve ser feita em uma sala com poucas pessoas e em uma bancada limpa, iii) recomenda-se que os materiais utilizados durante os processos sejam de vidro, iv) todas as soluções e reagentes de trabalho, incluindo a água devem ser filtradas, v) todo o material deve ser coberto com papel alumínio e somente aberto quando utilizado com a intenção de evitar contaminação atmosférica, vi) se possível, realizar controles dos processos de amostragem em campo e no laboratório (Gies *et al.*, 2018; Lares *et al.*, 2018 ; Lenz *et al.*, 2015; Liu, X, *et al.*, 2019; Magni *et al.*, 2019).

No laboratório, existem dois tipos de controles que são usualmente empregados: controle da contaminação atmosférica e controle do processo. O controle de contaminação atmosférica é administrado por meio da exposição de filtros úmidos em placas de Petri. Estes filtros são expostos ao ar durante o mesmo período de manipulação da amostra. Para o controle do processamento, uma amostra de água é submetida ao mesmo protocolo de tratamento da amostra real, e ao final dos processos, os controles são caracterizados para a identificação de potenciais MPs. Estes procedimentos visam avaliar todas as possíveis fontes de contaminação durante o processamento das amostras de MPs (Brander *et al.*, 2020).

Falsos positivos, falsos negativos ou contagem equivocada de MPs são outras fontes de erros, especialmente sem análise química. Algodão, celulose e pelos de animais são facilmente

reconhecidos erroneamente como fibras plásticas por causa da forma semelhante. Além disso, provavelmente os MPs brancos ou transparentes cuja cor é semelhante ao papel de fundo e pequenas partículas, são ignorados, levando a subestimar a quantidade de MPs. Para partículas suspeitas, a combinação de identificação visual e teste adicional (como teste de agulha, coloração) pode ser usada para confirmá-las (Kang *et al.* 2020).

Portanto, a presença crescente MPs no meio ambiente representa uma preocupação ambiental e de saúde pública, devido aos seus potenciais impactos nos ecossistemas aquáticos e na cadeia alimentar, bem como à possibilidade de exposição humana através do consumo de água e alimentos contaminados. As estações ETEs desempenham um papel central na gestão de resíduos urbanos, porém, os estudos indicam que esses sistemas não são totalmente eficazes na remoção de MPs, resultando na liberação dessas partículas no efluente final e acumulação no lodo de esgoto, o que pode perpetuar a contaminação.

Recentes estudos têm explorado a remoção de MPs em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como uma possível solução para a remoção dessas partículas. Embora os resultados iniciais sejam promissores, com taxas de remoção significativas relatadas em alguns estudos, a pesquisa nesse campo ainda é incipiente e limitada, destacando a necessidade de mais investigações para otimizar os processos e compreender melhor as interações entre os MPs e as nanopartículas.

A identificação e quantificação precisas de MPs continuam sendo desafios significativos, devido à diversidade de tamanhos, formas e composições dos MPs, bem como à falta de métodos padronizados e sensíveis. Melhorar as metodologias de identificação é essencial para avaliar a eficácia das técnicas de remoção e compreender a extensão da contaminação por MPs nos ambientes naturais e em efluentes de ETE.

5. METODOLOGIA

No fluxograma da Figura 5.1 são apresentadas as etapas metodológicas realizadas no âmbito da avaliação da presença de MPs em estações de tratamento de esgotos bem como as etapas experimentais realizadas no estudo de remoção dos MPs por meio do nano-pó magnético.

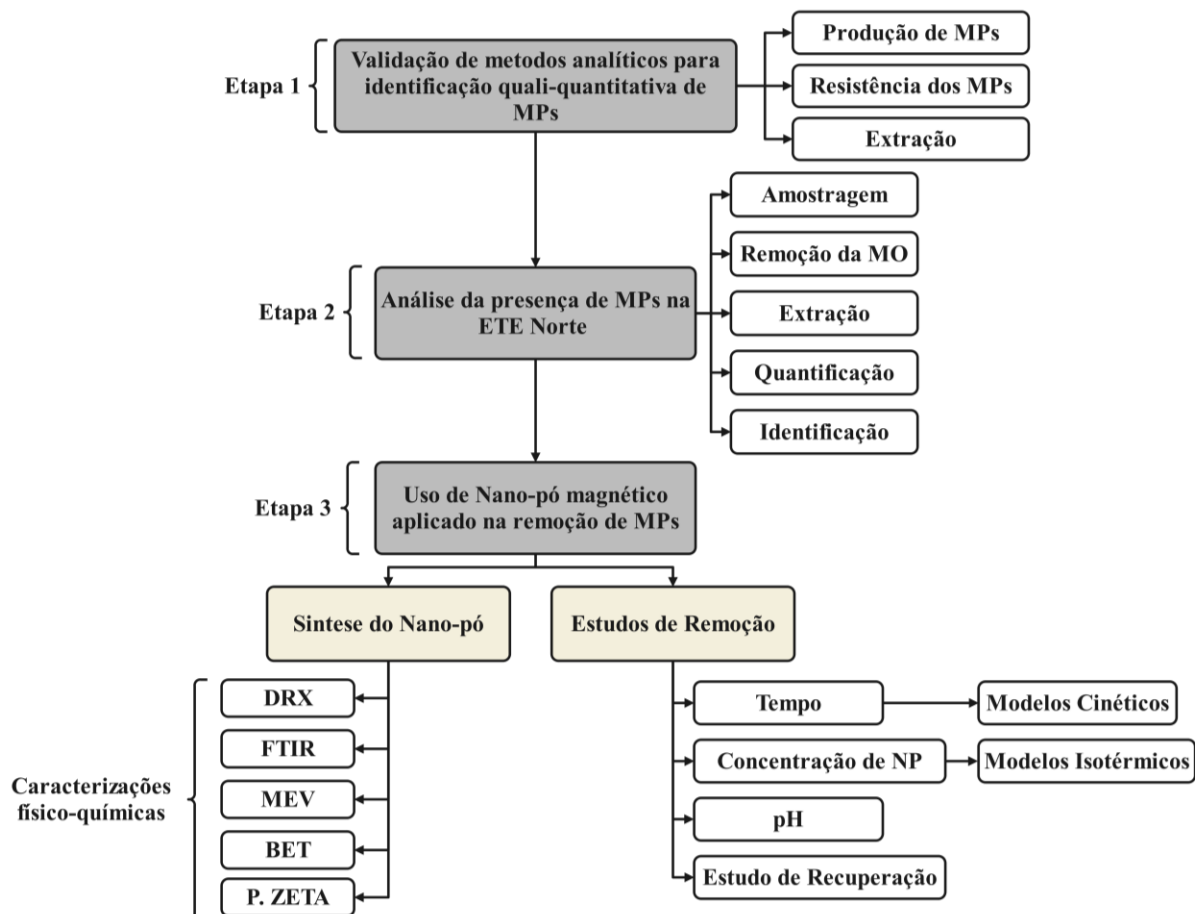


Figura 5.1- Fluxograma metodológico

5.1 ETAPA 1- VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE MICROPLÁSTICOS

A fim de avaliar a presença de MPs no tratamento de esgotos em uma ETE do Distrito Federal, foi realizada a análise dos métodos analíticos mais proeminentes descritos na literatura, tendo como foco a viabilidade de execução, a facilidade de reprodutibilidade, o tempo hábil de execução e a eficiência. A análise quali-quantitativa de MPs é composta por cinco etapas, conforme descrito no Capítulo 4, ou seja, coleta de amostras, pré-tratamento, extração dos MPs, caracterização e quantificação.

5.1.1 Produção de microplásticos de referência

A validação de métodos analíticos para medições de MPs é severamente dificultada devido à escassez de materiais de referência. Alguns estudos encontrados na literatura, fazem uso de MPs de referências adquiridos por meios comerciais disponíveis em algumas empresas como Goodfellow (Reino Unido), Cospheric (EUA), Sigma-Aldrich (Noruega) e INEOS (Noruega e Suécia) (Mári *et al.*, 2021; Prata *et al.*, 2019b; Yu *et al.*, 2019; Fernández-González *et al.*, 2021). Entretanto, esses materiais são caros e não representam em sua totalidade os materiais encontrados no meio ambiente.

Com base nessa justificativa, optou-se por produzir as partículas que foram utilizadas nesse estudo. Devido à falta de um método padronizado para produção de MPs, um dispositivo de trituração foi projetado para triturar os plásticos. O triturador consiste em um dispositivo de rotação, para o qual foi utilizada uma esmerilhadeira capaz de atingir 12.000 RPM, a qual foi acoplada a uma lâmina metálica envolta por uma lata metálica. Figura 5.2, encontra-se um esquema ilustrativo do mecanismo de trituração.

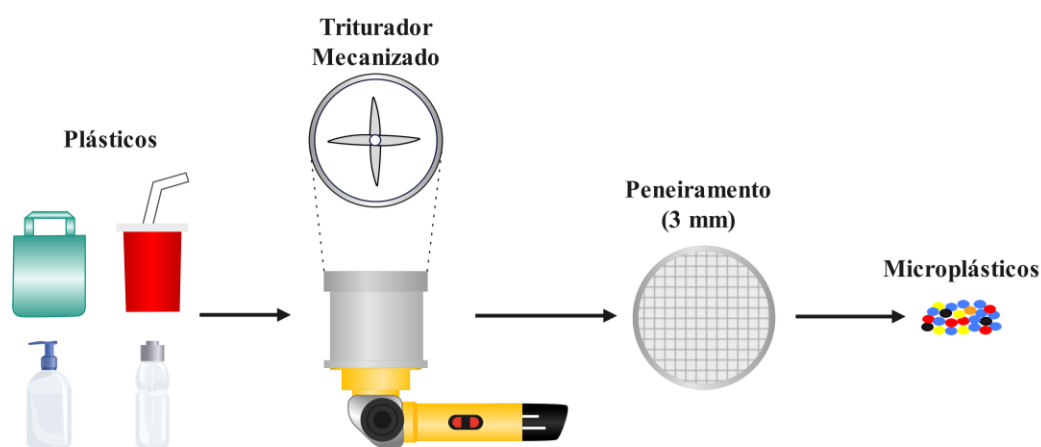


Figura 5.2- Fluxograma de produção de MPs de referência.

Para a produção de partículas de MPs, foi utilizada a trituração mecanizada seguida da etapa de peneiramento. Para tal, os produtos de composição plástica foram adquiridos em um mercado atacadista local. No presente estudo, os seguintes tipos de polímeros foram investigados: polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de alta densidade (PEBD), cloreto de polivinila (PVC), polipropileno (PP) e poliestireno (PS).

Antes do início dos trabalhos os materiais plásticos, as áreas de trabalho, os materiais de laboratório e os equipamentos foram devidamente limpos com álcool e água destilada sendo este procedimento repetido sempre que necessário.

Os plásticos foram cortados com o auxílio de uma tesoura em pedaços representativos de aproximadamente de 3 a 5 cm para serem triturados posteriormente. A etapa de trituração foi realizada colocando os plásticos de cada tipo de polímero dentro do triturador, onde o granulado foi triturado por cerca de 5 min. Após a trituração, o pó foi transferido para uma peneira granulométrica com abertura de 3 mm e peneirado para se obter a faixa de tamanho desejada.

Posteriormente, uma partícula de cada polímero foi colocada sob o cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe) com faixa de detecção de 4000 a 650 Cm^{-1} da ferramenta ATR de um dispositivo espectroscópio para obter os espectros das amostras. As partículas foram identificadas comparando espectros com padrões da literatura. A informação dos tipos de plásticos escolhidos e respectivos materiais encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Origem dos polímeros utilizados no processo de obtenção do material de referência.

Tipo de polímero	Produto original	Fonte
PET	Garrafa plástica de água mineral	Adquiridas por meios comerciais
PEAD	Garrafa plástica	Inventário de laboratório
PVC	Placa de forro PVC	Adquiridas por meios comerciais
PEDB	Embalagem plástica	Adquiridas por meios comerciais
PP	Copo descartável	Adquiridos por meios comerciais
PS	Pote de alimentos	Adquiridos por meios comerciais

5.1.2 Efeito do processo de digestão na resistência dos microplásticos

O principal objetivo desta investigação foi avaliar a integridade de diferentes tipos de MPs após o tratamento usando vários protocolos de digestão. Para tal, o reagente de Fenton foi utilizado para avaliar a resistência dos MPs aos processos digestivos sob diferentes temperaturas e tempos de digestão. A Tabela 5.2, sumariza protocolos de digestão utilizados nos testes de resistência dos MPs.

Tabela 5.2-Protocolos de digestão testados com o reagente de Fenton.

Protocolos	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
Protocolo 1	TA ^a	24
Protocolo 2	30-40	2
Protocolo 3	50-60	2
Protocolo 4	70-80	2
Protocolo 5	90-100	2

a: Temperatura ambiente.

A reação de Fenton foi sugerida como uma alternativa mais eficiente à aplicação exclusiva de peróxido de hidrogênio (Hurley *et al.*, 2018; Tagg *et al.*, 2017; Masura *et al.*, 2015). Esta aplicação de peróxido de hidrogênio acompanhada por um catalisador de íon férrico (Fe (II)) permite a rápida decomposição da matéria biogênica em ácidos carboxílicos, aldeídos, dióxido de carbono e água em condições relativamente amenas (Dyachenko *et al.*, 2017). Este processo implica a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (um oxidante forte e não seletivo) a partir da decomposição catalítica do H_2O_2 por meio de Fe^{2+} em pH ácido.

As reações de Fenton foram realizadas utilizando H_2O_2 usadas para peroxidação, mais a solução do catalisador Fe^{+2} (0,05M), com a presença de luz solar (digestão fotoquímica). Para os processos de digestão, uma massa inicial de 500 mg de cada material plástico de referência foi pesada (6 tipos de polímeros) e em seguida foi adicionado 20 mL de uma solução catalisadora de sulfato de ferro (II) heptahidratado preparada pela adição de 7,5 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (278,02 g/mol) a 500 mL de água e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, 20 mL de solução de peróxido de hidrogênio (30%) foram adicionados aos béqueres contendo os MPs e foram deixados em temperatura ambiente por 10 minutos. Adicionalmente, os testes foram realizados separadamente para cada tipo de polímero.

Devido à reatividade do reagente de Fenton, a reação durante a digestão foi exotérmica ($>89^\circ\text{C}$) e numerosas bolhas foram liberadas em 5 a 15 minutos, podendo anular o benefício de usar o reagente de Fenton, onde a degradação dos polímeros foi observada para o tratamento à base de peróxido realizado a 70°C (Hurley *et al.*, 2018). No entanto, um banho de gelo foi usado para diminuir a temperatura da reação visando limitar a ocorrência de reações exotérmicas e melhorar as condições de segurança no laboratório. A temperatura foi mantida abaixo de 60°C para diminuir a decomposição do peróxido de hidrogênio e para preservar as partículas de MPs. Em seguida, os béqueres foram aquecidos em uma placa de aquecimento sem agitação por 2 horas, nas temperaturas dos respectivos protocolos, além disso, as digestões químicas foram realizadas separadamente para cada polímero. A Figura 5.3, ilustra o esquema do teste de resistência dos MPs.

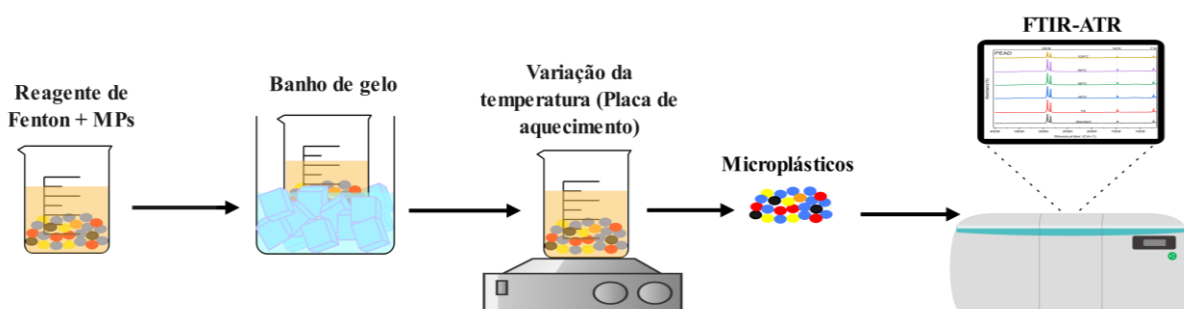


Figura 5.3- Modelo esquemático do teste de resistência dos MPs aos protocolos de digestão.

O instrumento de FTIR-ATR foi usado para determinar a tolerância das condições das amostras de MPs aos tratamentos químicos. As mudanças nas propriedades químicas dos MPs foram determinadas comparando os espectros de FTIR dos MPs após tratamentos químicos com aqueles das amostras de MPs puros. Além disso, os espectros de FTIR-ATR foram utilizados para avaliar o índice de carbonila (IC), pois esta técnica permite a determinação de alterações nas ligações (oxidação superficial) de diversos grupos funcionais (hidroxila, carbonila etc.) nos MPs causadas por diversas condições de intemperismo (Veerasingam *et al.*, 2020).

Conforme descrito por Almond *et al.*, (2020), atualmente não existe um método universal para determinação do IC. A metodologia muda com alguns pesquisadores optando por calcular o IC como a razão entre a altura máxima de absorbância dos dois picos ou as áreas de absorbância dos dois picos. Além disso, o pico de referência selecionado para cada polímero é diferente entre os diferentes estudos, e os pesquisadores também variam a metodologia adotada usando modo de transmissão ou absorbância com espectroscopia FTIR-ATR.

No presente estudo, o IC foi calculado dividindo a intensidade dos picos atribuídos ao grupo carbonila (C=O) situada na faixa regional compreendida entre 1715 cm⁻¹ e 1735 cm⁻¹ pela de um pico de referência (ligação metileno) para uma única leitura de cada amostra seguindo os métodos descritos na literatura (Prata *et al.*, 2019b, Liu *et al.*, 2019; Li X.*et al.*, 2020b) conforme expresso na Equação 2. Ademais, os picos de referência utilizados foram 1471 cm⁻¹ para PE (PEAD, PEBD), 1458 cm⁻¹ para PP, 1452 cm⁻¹ para PS, 1508 cm⁻¹ para PET e 1328 cm⁻¹ para PVC (Balakit *et al.*, 2015 Rodrigues *et al.*, 2018; Pires *et al.*, 2015). É importante destacar que foi feito um esforço para aplicar níveis semelhantes de força e contato na realização da análise FTIR-ATR, a fim de evitar diferenças potenciais na intensidade do pico resultantes de variações na força de contato aplicada.

$$IC = \frac{\text{Banda } 1715-1735 \text{ cm}^{-1}}{\text{Banda de referencia cm}^{-1}} \quad \text{Eq. 2}$$

5.1.3 Separação por densidade

Experimentos de recuperação de MPs foram conduzidos usando métodos de separação por densidade, visando avaliar a eficiência da separação de MPs do meio. Cada método foi testado nos seis tipos de polímeros com composição físico-química conhecida. Para tal fez-se o uso de discos plásticos com 5 mm de diâmetro dos polímeros PET, PEAD, PVC, PP e PS.

Ao avaliar os protocolos existentes de extração de MPs, identificou-se a necessidade de um método que permita a extração rápida, simples e eficiente de MPs. Decidiu-se projetar uma unidade de extração compacta que pudesse ser facilmente decantada em uma única etapa e limpa rapidamente para evitar contaminação cruzada. A unidade construída foi composta por uma garrafa de vidro acoplada a uma conexão espigão $\frac{3}{4}$ e uma válvula esfera permitindo que a solução superior contendo MPs seja separada da solução inferior contendo os plásticos sedimentados. A garrafa de vidro foi a opção escolhida pela justificativa de que todas as faces internas são lisas e sem superfícies salientes, permitindo a livre movimentação das partículas, evitando assim que quaisquer MPs ficassem presos dentro da unidade, pelo fato de que garrafas plásticas poderiam induzir uma contaminação cruzada. Na Figura 5.4 é apresentado o croqui e a imagem real do dispositivo de separação de densidade projetado.

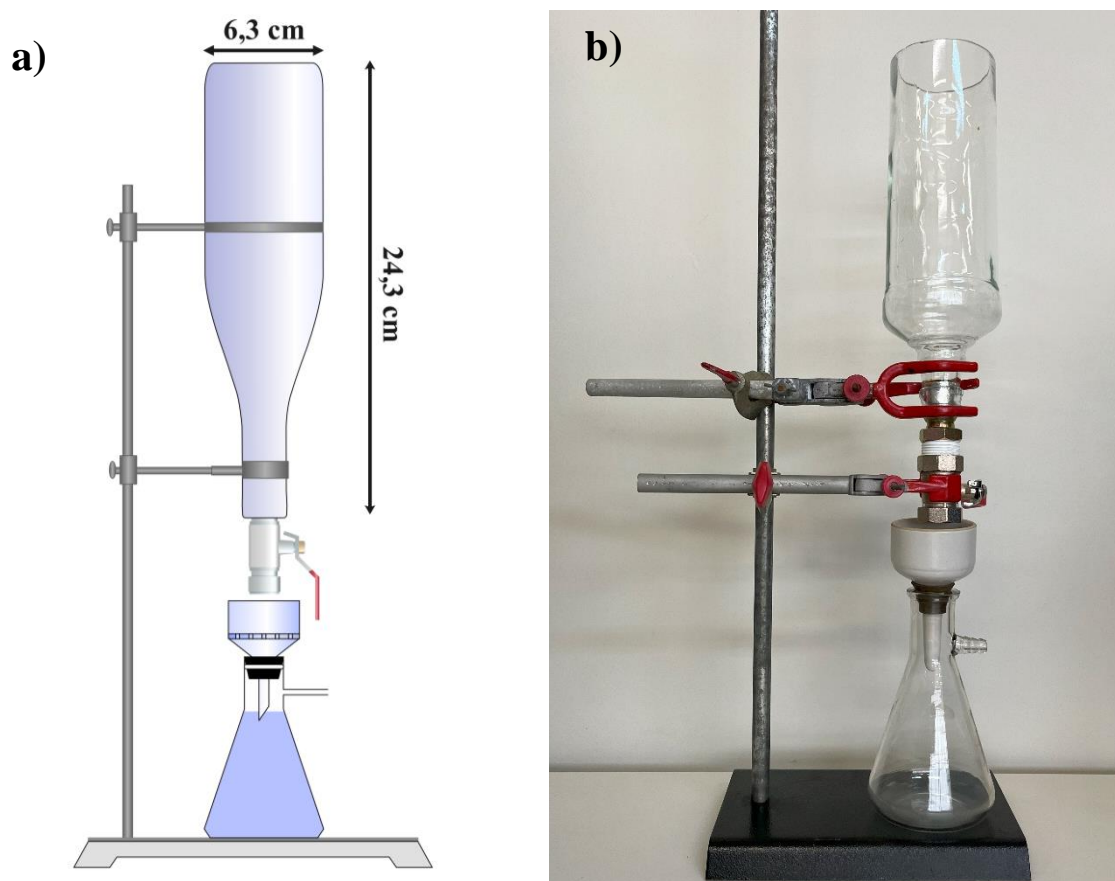


Figura 5.4 Aparato experimental para a separação de densidade (separador de fases): (a) croqui e (b) imagem real.

A separação por densidade foi realizada com água destilada ($1,00 \text{ g/cm}^3$) e soluções de salmoura de diferentes densidades. Soluções de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de zinco (ZnCl_2) foram preparadas dissolvendo-se o respectivo sal em um volume de 1000 mL de água destilada para atingir densidades na faixa de $1,2\text{--}1,8 \text{ g cm}^{-3}$. Na Tabela 5.3 são apresentadas as

demais informações acerca dos sais utilizados. As soluções foram agitadas em um béquer (2 L) em uma placa de agitação magnética durante 30 minutos.

Após o término do preparo da solução saturada, foi transferido 250 mL da mesma para o separador de fases e em seguida, foram adicionados 60 discos dos polímeros (proporção 1:1:1:1:1:1) ao béquer e agitou-se o líquido vigorosamente com um bastão de vidro para garantir o contato total entre o meio de separação por densidade e a amostra que posteriormente foi deixado em repouso por 1 hora para promover a separação. Na Figura 5.5 são apresentados os discos poliméricos utilizados no processo de separação de densidade.

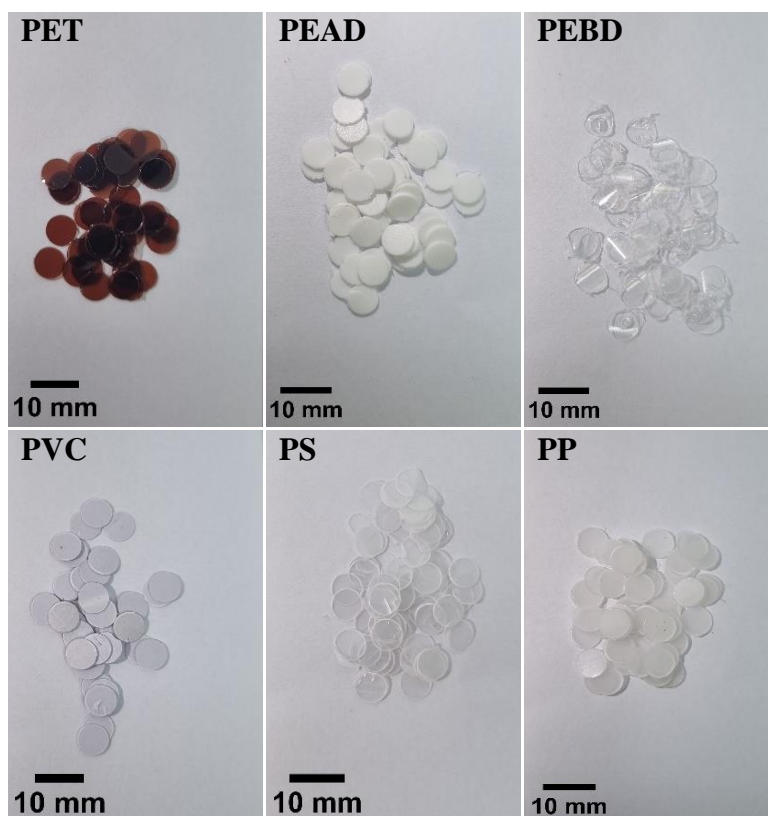


Figura 5.5- Microplásticos (discos) utilizados no processo de separação de densidade.

A separação consistiu em abrir rapidamente a válvula esfera para a solução contendo os discos poliméricos que haviam sedimentado migrassem diretamente para o funil de büchner para posterior filtração e contagem. O procedimento realizado para os demais sais foi repetido três vezes. Para avaliar a eficiência do método na presença de sólidos, fez se o uso de 20 g de lodo desidratado que foi diluído e homogeneizado em 250 mL de água destilada e transferido para um béquer contendo as diferentes soluções saturadas e repetido os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

Tabela 5.3- Sais testados no método de separação por densidade

Sal	Densidade (g cm ⁻³)	Quantidade adicionada a 1 L H ₂ O (g)
Cloreto de sódio (NaCl)	1,2	337
Cloreto de zinco (ZnCl ₂)	1,3	500
Cloreto de zinco (ZnCl ₂)	1,6	972
Cloreto de zinco (ZnCl ₂)	1,8	1800

5.2 ETAPA 2- ANÁLISE DA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICOS EM EFLUENTES E LODOS DA ETEB NORTE

5.2.1 Amostragem

As amostras dos efluentes foram coletadas na Estação de Tratamento Brasília Norte (ETEB Norte) que operada pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB). A ETE foi inaugurada em 1969 para atender uma população de 75.000 habitantes. Atualmente, após a reforma realizada na década de 1990 para minimizar o processo de eutrofização do Lago Paranoá, caracterizada pela ampliação e modernização para tratamento em nível terciário, contando assim com remoção dos nutrientes fósforo e nitrogênio, a nova planta tem capacidade para tratar uma vazão média de 920 l/s, e atender uma população de 260.000 habitantes, residentes da Asa Norte, Varjão, parte do Lago Norte e Vila Estrutural. Possui tratamento por meio de um sistema de Lodos ativados modificado para remoção de carbono, nitrogênio e fósforo seguido de polimento final, operando atualmente com uma vazão média de 450 l/s. O mapa das Figura 5.6 e Figura 5.7 possibilitam uma visualização ampliada da ETE Brasília Norte.

O sistema de tratamento de esgoto adotado para a ETE Brasília Norte consiste em tratamento preliminar, onde existem gradeamentos grossos com limpeza manual e gradeamentos finos com limpeza mecânica cujos objetivos é remoção dos sólidos grosseiros provenientes da rede de esgoto. Esse material retido nas grades é conduzido até uma caçamba por meio de uma rosca transportadora e encaminhado, após acondicionamento, para o Aterro Sanitário de Brasília.

Após o gradeamento, o esgoto segue para desarenadores em formato circular, com limpeza da areia através de bombas autoescorvantes, que a conduzem para os classificadores. Na sequência dos desarenadores, o esgoto é direcionado para os decantadores primários cuja função é a separação inicial das partes sólida e líquida do esgoto. A parte líquida segue para o tratamento biológico em sistema de lodos ativados modificados para remoção de nutrientes,

que possuem fase aeróbia, anaeróbia e anóxica, removendo a matéria orgânica e também os nutrientes. O efluente dos reatores é encaminhado para os decantadores secundários cuja finalidade é reduzir a concentração de sólidos suspensos, separando os microrganismos do líquido (sobrenadante), encaminhado o efluente para a etapa de polimento final, onde os sólidos e fósforo remanescentes são removidos pelo processo de coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido. Para a coagulação são adicionados o coagulante sulfato de alumínio e polímeros. Após a etapa de polimento químico, o efluente final é lançado no Lago Paranoá, pertencente a Bacia Hidrográfica do Lago Paranoá. Já a parte sólida, ou seja, os lodos, oriundos dos decantadores primários e do polimento final, seguem para os adensadores, em seguida para os digestores anaeróbios e desidratação através por meio de prensas desaguadoras e centrífuga. A parte sólida oriunda dos decantadores secundários retorna, em parte, para o reator continuando o processo de estabilização, e parte é encaminhado para os adensadores por flotação e posteriormente para os digestores anaeróbios. No processo de tratamento os lodos produzidos são destinados para a aplicação em áreas degradadas ou armazenamento temporário na Unidade de Gerenciamento de Lodo localizada na ETE Melchior.



Figura 5.6- Mapa de localização da ETE Brasília Norte.



Figura 5.7- Unidades de tratamento de esgoto ETE Brasília Norte (imagem Google, 2024). (1) Tratamento preliminar; (2) Decantadores primários; (3) Decantadores secundários; (4) Adensadores; (5) Leitões de secagem; (6) Digestores; (7) Reatores biológico de nutrientes (aeróbio, anaeróbio e anóxico); (8) Tanque de equalização; (9) Adensadores por flotação; (10) Tanques de Polimento final; (11) Desidratação; (12) Administração e Laboratório.

Para avaliar a presença de MPs ao longo do processo de tratamento, as amostragens foram realizadas no período de novembro de 2023 até fevereiro de 2024 com duas amostragens mensais em várias etapas de tratamento da ETE Norte. Foram selecionados nove pontos de amostragem, incluindo esgoto bruto (P1), Efluente preliminar (P2), Efluente primário (P3), Efluente secundário (P4) Polimento final (P5), Lodo do decantador primário (P6), Lodo do decantador secundário (P7), Lodo do polimento final (P8) e o Lodo desidratado (P9), como mostrado na Figura 5.8.

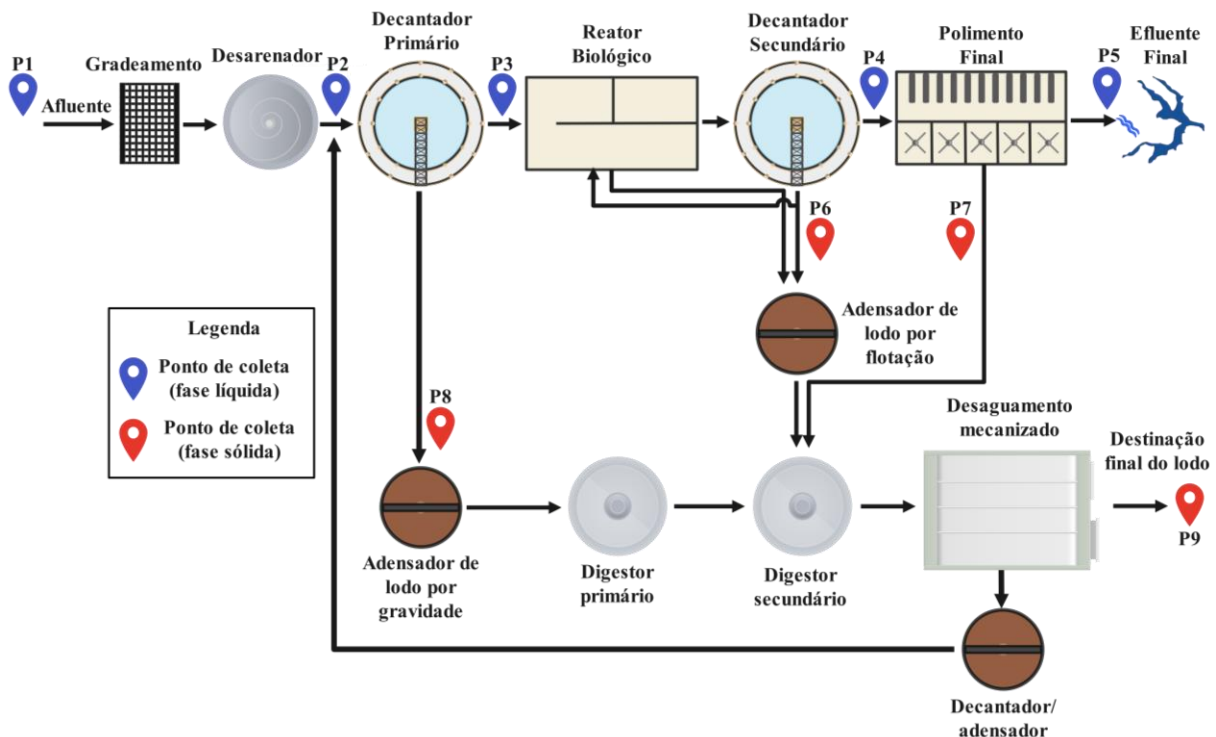


Figura 5.8- Pontos de amostragem na ETE Norte.

Devido à falta de um método padronizado para amostragem de MPs em estações de tratamento de esgotos, um dispositivo foi projetado para amostrar os MPs. O dispositivo consiste em um conjunto de peneiras granulométricas circulares de malha de aço inoxidável com tamanhos de poros de 5 mm a 45 μm (ASTM). As peneiras foram fixadas em uma base (grelha) para dar suporte durante a amostragem, e as unidades foram empilhadas umas sobre as outras, com a maior peneira de maior malha no topo. Este dispositivo permite o fracionamento *in situ* de MPs com uma ampla faixa de tamanho simultaneamente durante um evento de amostragem com a capacidade de amostrar um grande volume de águas residuárias, dependendo da qualidade das águas. Na Figura 5.9 é apresentado o croqui e uma foto do dispositivo de amostragem projetado.

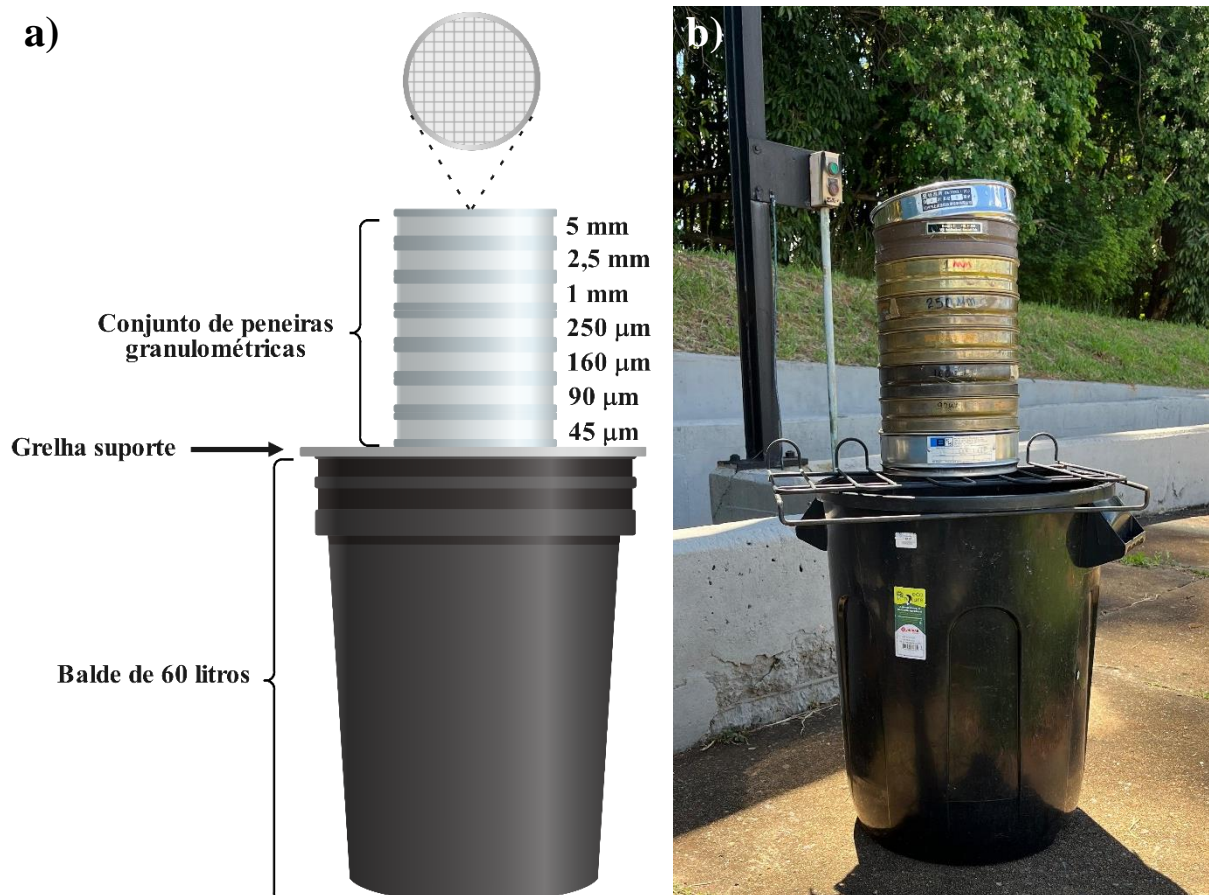


Figura 5.9- Dispositivo de amostragem de MPs: (a) croqui e (b) foto do dispositivo.

Diferentes volumes de efluentes foram amostrados, com alíquotas variando entre 10 e 60 L para a fase líquida e 0,6 L para o lodo gerado (Apêndice A). O alto teor de sólidos suspensos nos efluentes preliminares, primários e secundários bloqueou rapidamente a tela de malha de 45 μm , de modo que uma pisseta com água ultrapura foi utilizada para desobstruir os poros que estavam entupidos para que o processo de amostragem continuasse efetivo. Para

minimizar a contaminação das amostras, o material retido nas peneiras foi removido imediatamente após a amostragem e lavado com água ultra pura e transferido para um pote de vidro com tampa metálica de 600 ml e acomodado a 4 °C para posterior remoção de matéria orgânica. Para evitar contaminação cruzada, as peneiras granulométricas foram lavadas sucessivas vezes com água da torneira entre os eventos de amostragem em bases de apoio da CAESB situados ao longo dos pontos de amostragem.

5.2.2 Digestão da matéria orgânica

A primeira etapa da análise de detecção e quantificação de MPs nas amostras coletadas na ETEB Norte foi a remoção da matéria orgânica com reagente de Fenton, que foi realizada sob capela. Vale ressaltar que as amostras não foram completamente secas, mas mantidas úmidas, pois isso facilitou a reação de digestão. As amostras de esgoto bruto, efluente final e lodo foram tratadas da mesma forma.

A preparação da amostra variou a depender da origem, onde as amostras advindas da fase líquida foram transferidas para um béquer de 250 mL para posterior aplicação de reagente de Fenton e as amostras advindas da fase sólida (lodo) foram pesadas em alíquota que variaram de 10 a 40g. A Figura 5.10 demonstra exemplos do resultado do preparo das amostras para posterior digestão da matéria orgânica.

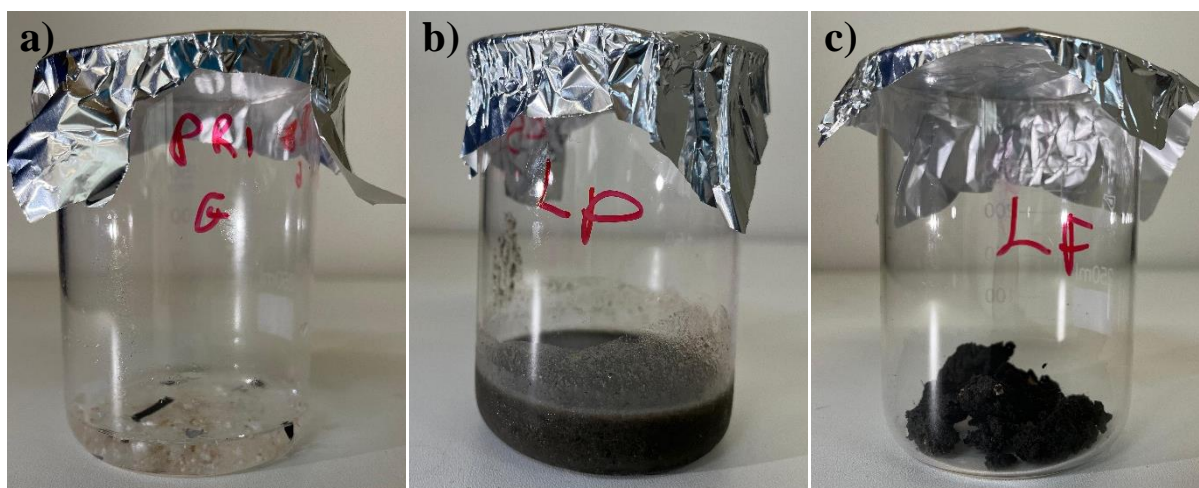


Figura 5.10-Preparo das amostras para a etapa de digestão: (a) efluente do decantador primário, (b) lodo do decantador primário e (c) lodo desidratado.

O protocolo de Fenton foi conduzido de forma análoga ao item de Resistência dos MPs aos protocolos de digestão (Item 5.1.2), onde fez-se o uso do 40 mL de reagente de Fenton por 2 h, usando 20 mL de H₂O₂ 30% com 20 mL de uma solução catalisadora de sulfato de ferro

(II) heptahidratado (7,5 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 500 mL de água destilada) acidificado com ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $\text{pH} = 3$) para evitar a precipitação do ferro, a Figura 5.11a ilustra o procedimento de digestão da matéria orgânica.

A temperatura e o pH são fatores importantes que desempenham um papel fundamental na oxidação catalítica. Como essa combinação gera uma reação exotérmica, a temperatura foi mantida abaixo de $60\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando banho de gelo para preservar os polímeros presentes na amostra. Uma das características principais da reação de Fenton é a liberação de bolhas de gás, em algumas amostras que tinham uma expressiva quantidade de matéria orgânica e sólidos, houve a formação de uma camada espuma na superfície e para evitar transbordamento utilizou-se um bastão de vidro para o rompimento e mistura (Figura 5.11b).

As amostras foram então deixadas à temperatura ambiente durante a noite cobertas com papel alumínio para o resfriamento. Para estudos que implementam um protocolo de digestão baseado na reação de Fenton, o manuseio de grandes quantidades de partículas de ferro (III) precipitadas geralmente não é mencionado. Este fenômeno pode afetar negativamente a detecção de MPs, cobrindo toda a amostra com uma camada de partículas de ferro. Para dissolver o excesso de precipitados férricos presentes na mistura, foram adicionadas em cada amostra gotas de ácido sulfúrico. A solução foi agitada suavemente com a mesma pipeta durante alguns segundos antes da filtração através de uma peneira de $45\text{ }\mu\text{m}$. Os materiais retidos na malha da peneira foram transferidos para um béquer após serem lavados três vezes com água destilada. A amostra do efluente final foi submetida a um ciclo de digestão, enquanto o lodo foi processado em dois ciclos e a amostra bruta em três ciclos. Isso ocorreu devido à presença de matéria orgânica visível após a solução do primeiro ciclo de digestão.

Após o término da digestão, algumas amostras (bruto, preliminar e lodo primário) apresentaram material flotado com aspecto gorduroso na superfície e aderidos em algumas partículas (Figura 5.11c), e para inibir o ocorrido, a mostra passou por tratamento com solvente orgânico (Éter etílico).

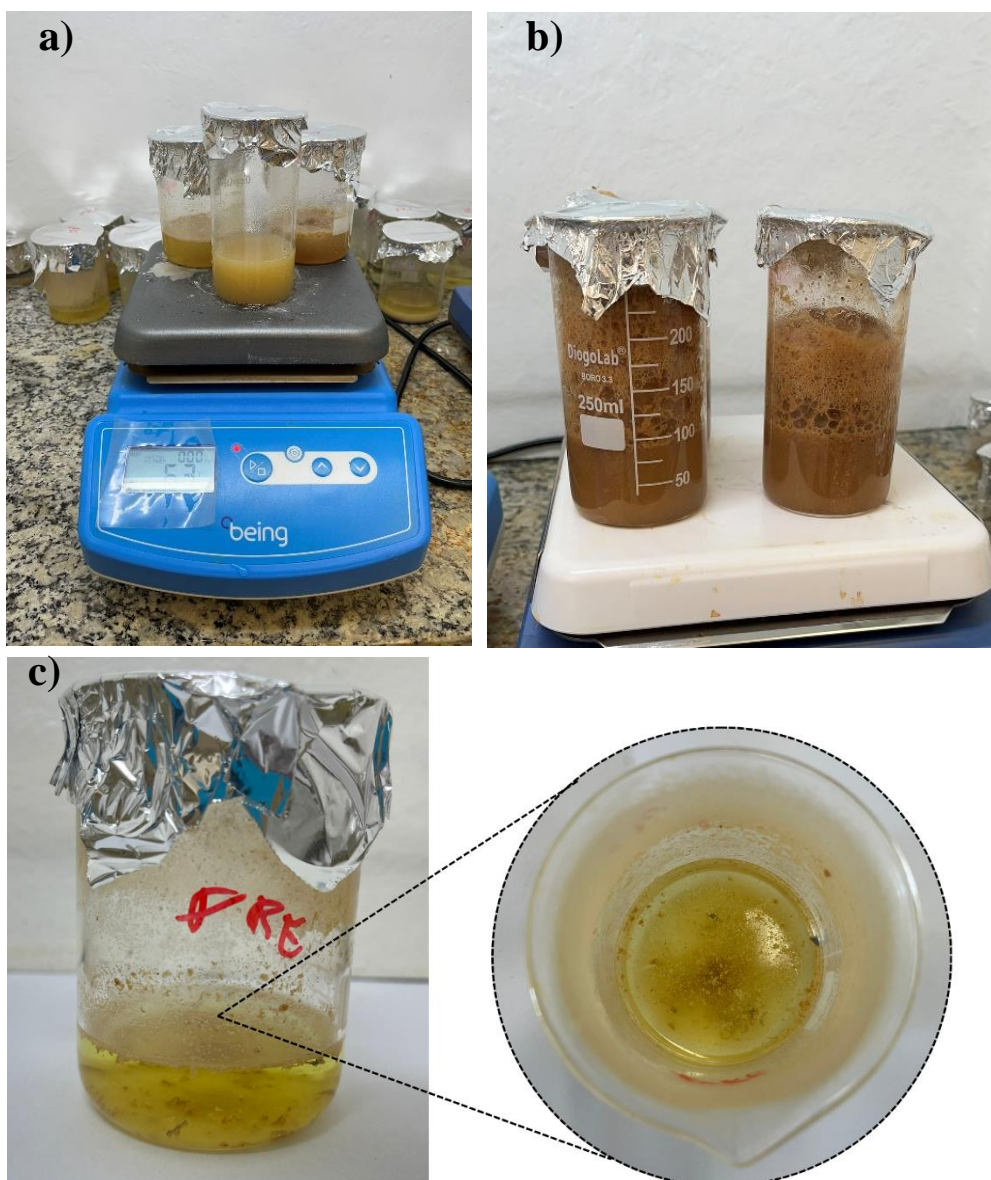


Figura 5.11-Digestão da matéria orgânica: (a) procedimento geral, (b) extravasamento de espuma e (c) material flotado com aspecto gorduroso.

5.2.3 Extração de microplásticos das amostras de ETes

Após a digestão da matéria orgânica, os MPs foram separados do meio utilizando o aparato de separação por densidade preenchido com ZnCl_2 de densidade $1,8 \text{ g cm}^{-3}$. Como mostrado nos testes do Item 5.1.3, o ZnCl_2 é uma solução cuja densidade permite a separação efetiva dos MPs de maiores densidades comumente encontrados nas ETes. Para tal, a solução resultante da reação de Fenton foi arrefecida até à temperatura ambiente e o $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ foi adicionado numa base de peso por volume ($180 \text{ g}/100 \text{ mL}$, $\approx 1,8 \text{ g}/\text{cm}^3$) e as amostras foram então colocadas no agitador magnético por 20 minutos para obter uma mistura completa. As suspensões foram transferidas para o separador de fases e assentadas durante 3 horas, como

apresentado na Figura 5.12. Os sólidos sedimentados foram coletados do fundo por intermédio da abertura da válvula e descartados. A solução restante foi filtrada com membrana de fibra de vidro de 47mm de diâmetro, poro de tamanho 0,7 μ m, espessura 475 μ m. Após a filtração, os filtros de foram secos em estufa a 50 ° C e depois armazenados em placas de Petri de vidro. para a análise microscópica e FTIR-ATR subsequentes.

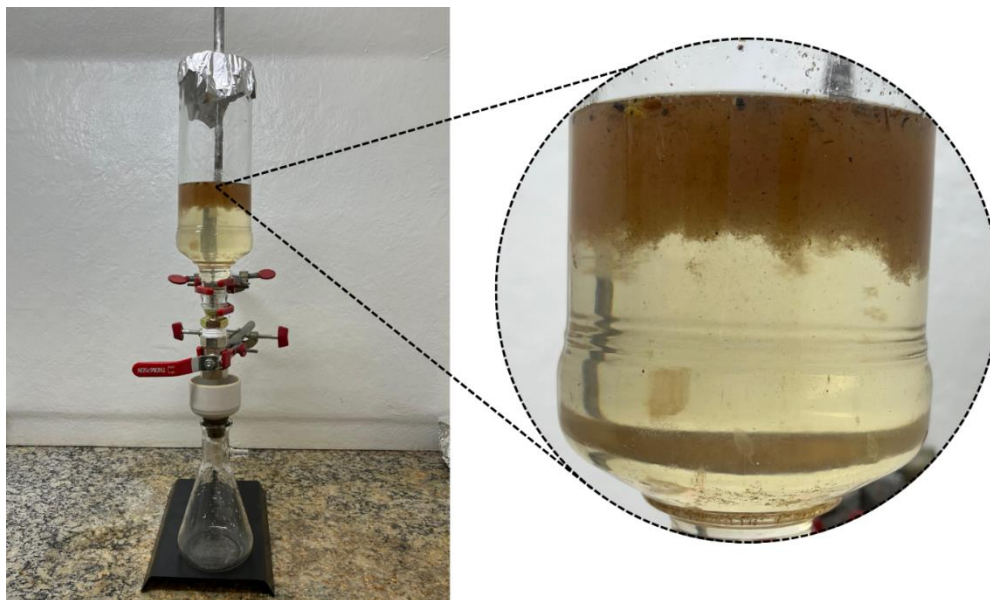


Figura 5.12-Esquema de separação por densidade contendo a solução de ZnCl₂ e os resíduos sólidos após a digestão via reagente de Fenton

5.2.4 Identificação e Quantificação

A identificação dos MPs foi dividida em duas fases: análise física e análise química. Na análise física, os MPs são categorizados em forma (fibra, filme, pellets ou fragmentos). Para tal, um estereomicroscópio (Leica, modelo EZ4 D) foi utilizado para a análise. Além disso, alguns critérios para diferenciar plásticos de não plásticos durante o exame foram estabelecidos para evitar identificação incorreta e/ou subestimação de MPs. As partículas microplásticas podem ser distinguidas a partir dos seguintes critérios: (1) o objeto não deve ter natureza celular ou orgânica; (2) as fibras devem ter a mesma espessura em todo o comprimento e (3) a cor das partículas deve ser totalmente homogênea (Lusher *et al.*, 2020). Após exame visual, uma porção representativa foi retirada para determinação do tipo de polímero por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada.

Ademais, foi utilizada técnica de microscopia optica utilizando estereomicroscópio para quantificar as partículas identificadas como MPs presentes na superfície da membrana. A quantificação foi realizada por meio da delimitação de áreas específicas na membrana, com a premissa de uma distribuição uniforme das partículas em sua superfície. Três áreas de

quantificação foram aleatoriamente selecionadas em cada membrana, e os resultados foram obtidos através da média dessas áreas, sendo então extrapolados para toda a extensão da membrana. As concentrações de MPs foram então calculadas para o efluente final e expressas como média \pm erro padrão por litro.

5.2.5 Controle de qualidade

Durante o procedimento laboratorial, foram adotadas diversas medidas para minimizar a possível contaminação cruzada por outras fontes de MPs. Foram preferencialmente utilizados materiais de vidro, evitando-se o uso de materiais plásticos. Além disso, fez-se o uso de jaleco de algodão e luvas de nitrila, e ainda se utilizou uma folha de membrana filtrante sobre a mesa para avaliar a poluição por MPs no ar. Os recipientes de laboratório foram enxaguados três vezes com água destilada e sempre cobertos com papel alumínio durante as etapas de processamento de amostras. Dois experimentos em branco foram realizados em todo o processo de análise de MPs, e os resultados não revelaram poluição externa por MPs, indicando um ambiente de análise livre de partículas de MPs nas condições avaliadas.

5.3 ETAPA 3- USO DE NANO-PÓ MAGNÉTICO ESTABILIZADO COM ÁCIDO CÍTRICO PARA A REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS

5.3.1 Materiais

Para a síntese do nano-pó de óxido de ferro magnético estabilizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC) foram utilizados reagentes comercialmente disponíveis que não sofreram purificação prévia. Cloreto de ferro III (FeCl₃.6H₂O) (Sigma Aldrich, 98%), Sulfato de ferro (FeSO₄.7H₂O) (Vetec, 99%), Hidróxido de amônio (NH₄OH) (Dinâmica, 26%), N₂(g), acetona (Vetec, 99%) e álcool metílico (Dinâmica, 99%). Para os procedimentos de remoção foram usados Membrana do tipo fibra de vidro de 47mm de diâmetro, poro de tamanho 0,7 μ m, espessura 475 μ m (Merck Millipore Ltd.), ímã de neodímio, Kitassato, funil de büchner e bomba de vácuo e Mesa Agitadora Orbital Shaker modelo 10B da marca Global Trade Technology.

No presente estudo, foram utilizados polímeros de menor densidade para investigar a remoção via NP-Fe₃O₄@AC, uma vez que estes são menos suscetíveis a remoção por processos de sedimentação no tratamento de águas residuárias. Os polímeros investigados foram polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEDB) e polipropileno (PP), que seguiram o mesmo processo de produção descrito no Item 5.1.1 e caracterização do

Item 6.1. Ademais, para estudo de remoção os materiais triturados foram peneirados com peneira granulométrica de 3 mm.

5.3.2 Síntese do Nano-pó magnético

O NP-Fe₃O₄@AC foi sintetizado usando um método de co-precipitação de compostos ferrosos (Fe²⁺) e férricos (Fe³⁺) em solução aquosa. Para isso, uma solução de 150 mL foi preparada contendo 40,5 g (1,0 M) de FeCl₃·6H₂O e 20,9 g (0,5 M) de FeSO₄·7H₂O dissolvidos em água previamente borbulhada com nitrogênio gasoso (N₂). Este processo ocorreu em um balão de fundo redondo, mantido a uma temperatura de 70°C, em condições de refluxo sob atmosfera de N₂, com agitação mecânica constante a 1000 RPM, por um período de 30 minutos. A temperatura foi mantida a 70 °C durante todo o processo, após 30 min foram adicionados 38 mL de NH₄OH. Após 30 min, foram adicionados 3 mL de solução aquosa de ácido cítrico (0,5 g/mL) e a temperatura de reação foi elevada para 90 °C sob refluxo e mantida durante 60 minutos com agitação contínua. Após o término da reação, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e o NP-Fe₃O₄@AC foi separado com um imã e lavado três vezes com água destilada, acetona e álcool metílico. A Figura 5.13 ilustra os procedimentos efetuados na síntese.

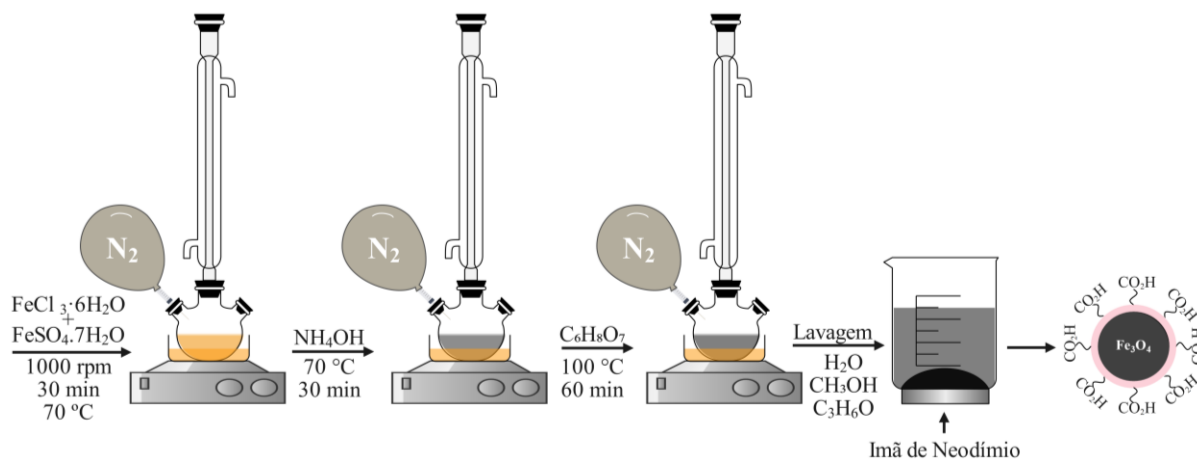


Figura 5.13- Esquema de síntese do NP-Fe₃O₄@AC pelo método de co-precipitação.

5.3.3 Caracterização físico-química do NP-Fe₃O₄@AC

5.3.3.1 Difração de raios X (DRX)

O NP-Fe₃O₄@AC foi caracterizado pela técnica de Difração de Raio X (DRX), que é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de sólidos cristalinos por possibilitar a

identificação das fases presentes na amostra, e ainda fornece informações sobre a estrutura cristalina, parâmetros de rede e o tamanho de grão cristalino.

Quando se incide raios-x em um cristal com um ângulo θ , uma fração deste feixe é espalhada pelos átomos superficiais, e o restante penetra na segunda camada de átomos, onde novamente uma fração da radiação é espalhada e, assim, sucessivamente. Com a ocorrência acumulativa deste espalhamento temos o efeito de difração. Com a diferença de caminho óptico (distância interplanar) dentro de um cristal com espessura d e as condições para que ocorra a difração tem se Equação 3. A lei de Bragg relaciona a distância interplanar com o ângulo θ , onde o ângulo de incidência e de difração, com o λ que é comprimento de onda do raio X e n , é um número inteiro que representa a ordem de difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Eq. 3}$$

Além de informações a respeito da estrutura dos planos de rede do material, o diâmetro médio das partículas foi determinado através de dados fornecidos pela difração de raios X, por meio do método Debye-Scherrer. Esta técnica é mais simples para medir o tamanho do cristalito por análise de alargamento de pico (Sen *et al.*, 2020). O valor de largura a meia altura da altura (FWHM) do pico de maior intensidade é usado para determinar o tamanho médio do cristalito por esta da equação de Scherrer.

$$D = \frac{Kp\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde, D é o diâmetro médio das partículas (nm), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética usada para difração (o comprimento de onda da radiação Cu-K α é denotado por λ ($\lambda = 0,154060 \text{ \AA}$)), θ é o ângulo de difração, β é a largura a meia altura da altura do pico de difração de maior intensidade (FWHM) e Kp é a constante de Scherrer, normalmente considera-se 0,9 como seu valor.

Os difratogramas foram obtidos em equipamento BRUKER, modelo D8 FOCUS. As medidas foram feitas no intervalo de 10 a 70°, sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, com passo de 0,04° e velocidade de 0,1°/min. As medidas foram feitas na Central de Análise do Instituto de Química da UnB (CAIC).

5.3.3.2 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para a identificação de grupos funcionais do NP-Fe₃O₄@AC. As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de Brometo de potássio (KBr), onde uma pequena quantidade do material particulado formado por NP-Fe₃O₄@AC é disperso em KBr e na forma de pastilha prensada. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm⁻¹, com 32 leituras e resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros na região de infravermelho foram obtidos usando o equipamento espectrofotômetro FTIR (PERKINELMER modelo FRONTIER) do Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada - LNAA/FUP da Universidade de Brasília.

5.3.3.3 Potencial Zeta

A fim de avaliar o tipo de carga superficial do NP-Fe₃O₄@AC e dos MPs selecionados para o processo de remoção (PEAD, PEBD e PP), foram determinados os potenciais zeta (ζ) em pH 2, 4, 6, 8 e 10. As medições foram realizadas utilizando-se o equipamento ZetaSizer (Malvern, modelo NanoZS 90).

5.3.3.4 Caracterização textural (Bet)

As isotermas de sorção de nitrogênio foram registradas em um sistema automatizado de adsorção de gás (Micromeritics, modelo ASAP 2020 Plus 2.00) no Laboratório de Nanotecnologia Verde (NAVE) da Universidade de Brasília (UnB). Todas as amostras foram desgaseificadas a 100 °C durante 12 h sob vácuo antes da adsorção de N₂. Áreas específicas foram estimadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), e a distribuição do tamanho dos poros foi estimada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

5.3.3.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo morfológico do NP-Fe₃O₄@AC foi realizado previamente por MEV, em um Microscópio (FEI, modelo Quanta 250), operando com aceleração do feixe de elétrons em 15,0 kV, disponível no Laboratório de Estudos Geodinâmicos, Geocronológicos e Ambientais (LEGGA) da Universidade de Brasília (UnB). Para a varredura as amostras foram transferidas para uma fita de carbono dupla face, prefixada no stub.

5.4 DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS GERAIS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS POR NP-Fe₃O₄@AC

Foram realizados experimentos visando determinar as melhores condições de remoção associadas à concentração de NP-Fe₃O₄@AC, ao tempo de contato e à influência do pH. Dessa forma, são descritos a seguir os procedimentos experimentais gerais que foram utilizados em todos os ensaios realizados.

No procedimento experimental geral, primeiramente, pesou-se os MPs e o NP-Fe₃O₄@AC a serem adicionados nas soluções. Foi utilizado o volume de 30 mL de água destilada e uma concentração de MPs de 1 g/L, com proporções iguais dos MPs (PP, PEAD e PEBD) e pH 6. Estes MPs foram usados porque possuem densidades inferiores à da água e, portanto, a sua remoção no processo de tratamento das ETEs não ocorre de forma eficaz.

As soluções foram preparadas em Erlenmeyer de 125 ml que em seguida foram colocados no agitador orbital e mantidas sob agitação constante de 500 rpm (máxima rotação alcançada pelo agitador orbital (Orbital Shaker 10 B, Global Trade Technology) para promover maior dispersão do NP-Fe₃O₄@AC e os MPs, pois em rotações menores foi possível observar aglomeração deles ao centro no fundo do Erlenmeyer, um fenômeno indesejado que pode afetar a remoção) por determinado tempo contato, conforme ilustra a Figura 5.14.

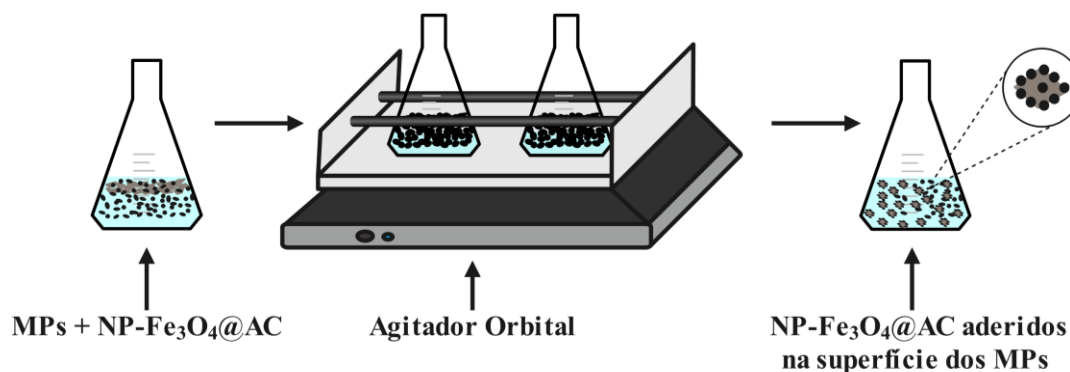


Figura 5.14-Esquema geral do processo de remoção.

Finalizada essa etapa, o conteúdo dos Erlenmeyers foi transferido para béqueres. No processo de transferência foi realizado três lavagens com a pisseta contendo água destilada, visando assegurar a transferência integral de todo o conteúdo presente nos erlenmeyers. O pH do meio foi medido inicialmente e após o término do ensaio de remoção. Os ensaios foram todos realizados em hexaplicata e em temperatura ambiente.

Para a separação do conjunto NP-Fe₃O₄@AC+MPs, foi realizada uma espécie de "pesca magnética" com um ímã de neodímio que foi envolto com papel alumínio e suspenso por um fio metálico. Antes da pesca dos MPs, fez-se necessário capturar o excesso de NP-Fe₃O₄@AC retidos no fundo do Erlenmeyer que não se aderiram na superfície dos MPs. Para tal, o ímã foi

posicionado próximo à amostra sem entrar em contato direto com a superfície da solução, de forma a permitir que o NP-Fe₃O₄@AC presente no fundo fosse atraído em direção ao ímã devido à forte atração magnética entre eles. Em alguns casos, este processo, além de atrair o NP-Fe₃O₄@AC para a superfície do papel alumínio, atraia uma pequena parte dos MPs que estavam na superfície, portanto, para evitar a perda de amostra presente na superfície do papel alumínio, foi efetuada sucessivas lavagens com água destilada com auxílio de uma pisseta, e o conteúdo da lavagem foi recuperado com um béquer e foi usado posteriormente para a captação dos MPs. A Figura 5.15 apresenta a o croqui do dispositivo de pesca magnética projetado.

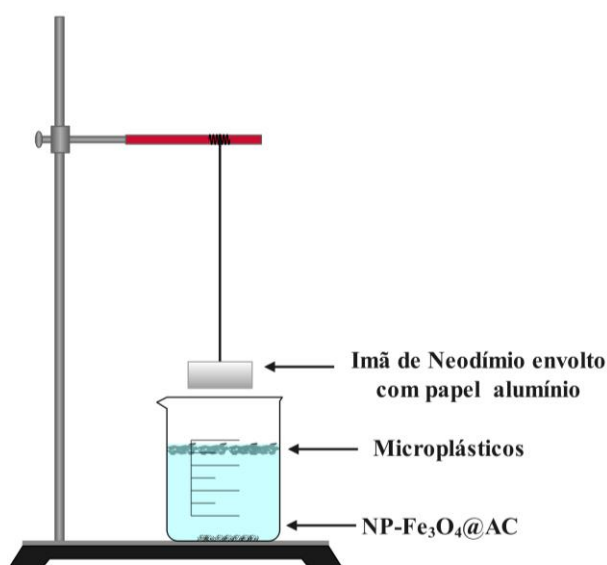


Figura 5.15- Esquema ilustrativo do processo de pesca magnética.

Para recuperar o restante dos MPs, o papel alumínio que envolvia a superfície do ímã foi substituído, e este conjunto foi inserido 3 vezes na superfície da amostra por um minuto, coletando os MPs que apresentavam atração magnética em sua superfície. A cada pesca realizada, os MPs foram separados da superfície do ímã, por meio de lavagens consecutivas até o desprendimento dos MPs da superfície do ímã. O conteúdo do resultado da lavagem foi filtrado a vácuo por uma membrana do tipo fibra de vidro de 47mm de diâmetro e poro 0,7 μ m como representado no esquema da Figura 5.16.

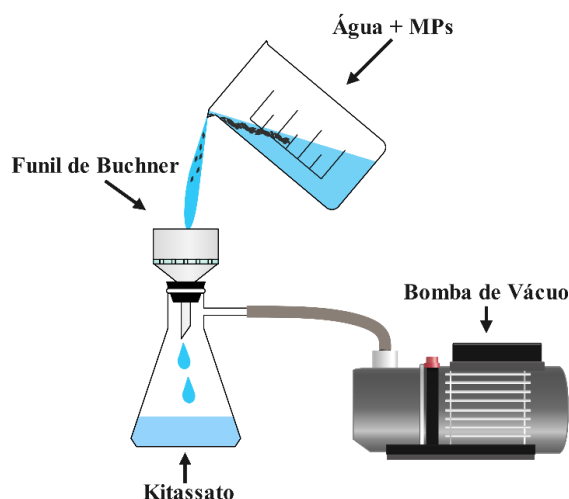


Figura 5.16- Esquema ilustrativo do processo filtração a vácuo.

Após a etapa de filtração, as membranas contendo a fração de MPs removidos foram colocadas em uma estufa a 100 °C por cerca de 20 minutos para secagem. Antes e depois desse procedimento, cada membrana foi pesada, e a eficácia de remoção das MPs foi determinada conforme especificado na Equação 5 (Heo *et al.*, 2022).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(M_{\text{MPs}} - M_0)}{M_{0\text{MPs}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Onde M_0 corresponde a massa inicial da membrana (g), M_{MPs} é a massa da membrana com MPs após a filtração e secagem (g) e $M_{0\text{MPs}}$ é a massa inicial de MPs (g)

A quantidade de MPs removidos no equilíbrio (q_e) por mg de NP-Fe₃O₄@AC (mg/g), foi obtida por meio da Equação 6 (Heo *et al.*, 2022).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 6}$$

onde q_e (mg/L) representa a capacidade de remoção na concentração de equilíbrio, C_e (mg/L) representa a concentração de massa residual, C_0 (mg/L) representa a concentração de massa inicial de MPs em solução e V (L) representa o volume da solução e m (g) representa a massa de NP-Fe₃O₄@AC.

5.4.3 Efeito da concentração inicial e isothermas de remoção

Para investigar a concentração ótima de NP-Fe₃O₄@AC, foram realizados ensaios de remoção seguindo os procedimentos gerais descritos no item 5.4, com concentrações de 0,5; g/L; 1 g/L; 1,5 g/L; 2 g/L e 3 g/L. As soluções foram preparadas em erlenmeyers de 125 mL, com 30 mL de água destilada e 0,03 g de MPs (0,01 g de cada polímero). No agitador orbital

as amostras foram mantidas em agitação constante a 500 rpm por 150 minutos, tempo suficiente para a ocorrência do equilíbrio com base em estudos preliminares (Shi *et al.*, 2022).

Após a realização dos ensaios, os resultados dos testes de remoção foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich. O modelo de Langmuir assume que os sítios de ligação são finitos e a superfície adsorvente é homogênea. Ou seja, os sítios são idênticos e capazes de adsorver apenas uma única molécula, sem que haja interação do adsorbato com os sítios vizinhos. O processo de adsorção termina quando todos os sítios estão ocupados, formando uma monocamada na superfície do adsorvente, conforme Equação 7:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Eq. 7}$$

onde q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g) e K_L é a constante de Langmuir (L/mg) que está relacionada com a energia de adsorção.

O modelo de adsorção de Freundlich também foi aplicado para análise dos dados experimentais. O modelo considera o processo de adsorção em superfície heterogênea, com a formação de multicamadas e interação entre as moléculas de adsorbato, conforme Equação 8:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo K_f é a constante de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$) relacionadas à capacidade de adsorção e n é o fator de heterogeneidade que indica a intensidade da adsorção.

Além Langmuir e Freundlich, o modelo de Sips também foi ajustado aos dados. A isoterma de Sips é uma combinação dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Sips é usado para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção, bem como para contornar as limitações associadas ao aumento das concentrações do modelo de adsorbato de Freundlich. Isto, por sua vez, leva à produção de uma expressão que possui um limite finito em alta concentração. O modelo Sips tem validade na localização da adsorção sem a interação adsorbato-adsorbato (Saadi *et al.*, 2015). A equação de Sips é dada pela Equação 9.

$$q_e = \frac{q_{\max} (K_s C_e)^{n_s}}{1 + (K_s C_e)^{n_s}} \quad \text{Eq. 9}$$

onde, K_s é a constante isotérmica de Sips e n_s o expoente do modelo isotérmico de Sips, também conhecido como fator de heterogeneidade. A adsorção homogênea ocorre quando n_s é um, enquanto a adsorção heterogênea ocorre quando n_s é menor que um.

Por fim a isoterma de Dubinin-Radushkevich também foi usada para o ajuste dos dados. A isoterma de Dubinin-Radushkevich geralmente é aplicada para expressar o mecanismo de

adsorção com uma distribuição de energia gaussiana em uma superfície heterogênea (Wang & Guo, 2020) A Equação 10 representa o modelo não linear de Dubinin-Radushkevich.

$$q_e = q_{\max} \exp\left[-\left(\frac{RT \ln(C_s/C_e)}{K_{DR}}\right)^2\right] \quad \text{Eq. 10}$$

Onde, C_s e C_e são solubilidade e concentração de equilíbrio, respectivamente. K_{DR} (KJ/mol) é o parâmetro para estimar a energia livre do sistema, R (8,314 J/mol.K) é a constante do gás e T (K) é a temperatura.

5.4.4 Efeito do tempo de contato e estudo cinético

Com o objetivo de avaliar o comportamento do processo de adsorção no decorrer do tempo, foram realizados ensaios em diferentes intervalos de tempo de contato. Para tal, foram preparadas soluções adicionando a quantidade ótima de NP-Fe₃O₄@AC estabelecida na etapa anterior, com 30 mL de água destilada e 0,03 g de MPs (0,01 g de cada polímero). No agitador orbital as amostras foram mantidas em agitação constante a 500 rpm com tempos de contato de 5, 10, 30, 60, 90 e 150 minutos.

Para avaliar de forma abrangente o desempenho NP-Fe₃O₄@AC como sequestrante de MPs, é importante estabelecer modelos cinéticos. Após o término dos ensaios de remoção de MPs, os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem utilizando as Equações 11 e 12, respectivamente.

$$q_t = 1 - e^{-k_1 t} \quad \text{Eq. 11}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde, q_t e q_e é a capacidade de remoção de equilíbrio (mg/mg), q_t é a capacidade de remoção em um determinado tempo de contato (mg/mg), t é o tempo de contato (minutos), k_1 é a constante de velocidade de o modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), e k_2 é a constante de taxa do modelo de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

5.4.5 Influência do pH

O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes de análise quando se utiliza NP-Fe₃O₄@AC, visto que essa variável interfere diretamente no teste de remoção. Essa etapa tem

como objetivo obter informações a respeito da influência do pH nos mecanismos de interação em diferentes valores do meio.

Para examinar como o pH influencia a remoção de MPs, foram preparadas soluções contendo 0,03 g de MPs e 0,03 g de NP-Fe₃O₄@AC em Erlenmeyer de 125 ml com o pH 2, 4, 6, 8 e 10. Posteriormente, as misturas foram agitadas a 500 rpm em uma mesa de agitação orbital por 30 minutos.

5.4.6 Teste de reuso

Do ponto de vista econômico, reutilização do agente sequestrante de MPs oferece vantagens significativas ao reduzir substancialmente o consumo de matéria-prima. Portanto, a fim de investigar a reutilização do NP-Fe₃O₄@AC, eles foram submetidos a lavagem assistida por ultrassom utilizando uma Cuba de limpeza ultrassônica (Ecosonics, modelo Q3.8) com acetona até que a solução se tornasse transparente, promovendo assim a dessorção. Posteriormente, foram secas em estufa a 100 °C por 2 horas. O NP-Fe₃O₄@AC regenerado foi empregado em ciclos sucessivos de experimentos de remoção nas condições experimentais ótimas estabelecidas nas etapas anteriores.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MICROPLÁSTICOS DE REFERÊNCIA

Neste item são apresentados e discutidos os resultados referentes à Etapa 1 da metodologia sobre desenvolvimento e validação do protocolo de amostragem, recuperação, tratamento e quantificação de MPs em matrizes de esgotos e lodos gerados em ETEs.

6.1.1 Produção de Microplásticos de referência

Os MPs utilizados neste trabalho estão apresentados nas Figura 6.1 e Figura 6.2. O uso de materiais do cotidiano para a produção de MPs de referência se mostrou viável. Os MPs obtidos após a trituração são fragmentos essencialmente irregulares e de formatos rugosos. O tamanho médio das partículas foi determinado a partir da contagem das partículas utilizando o *software ImageJ*, a partir das imagens obtidas no microscópio óptico (Figura 6.2) e variou entre 0,1 mm e 3,0 mm. O resultado da caracterização FTIR dos polímeros utilizados é apresentado na Figura 6.3.

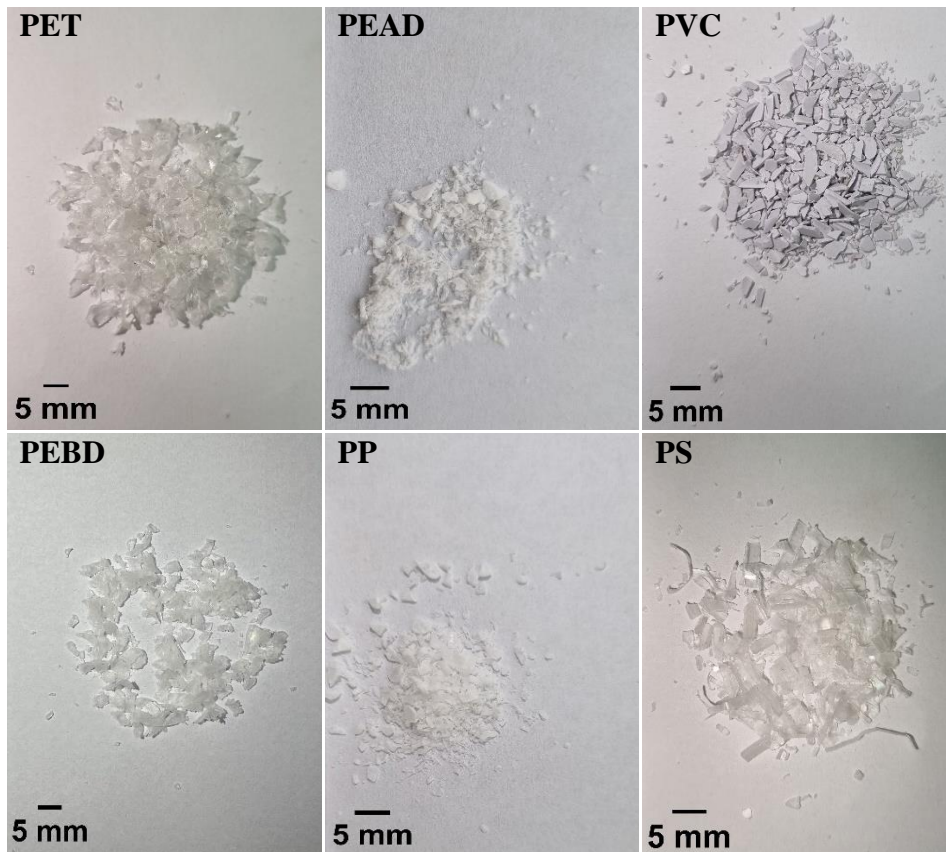


Figura 6.1- Obtenção de MPs de referência (imagens mostram a morfologia macro).

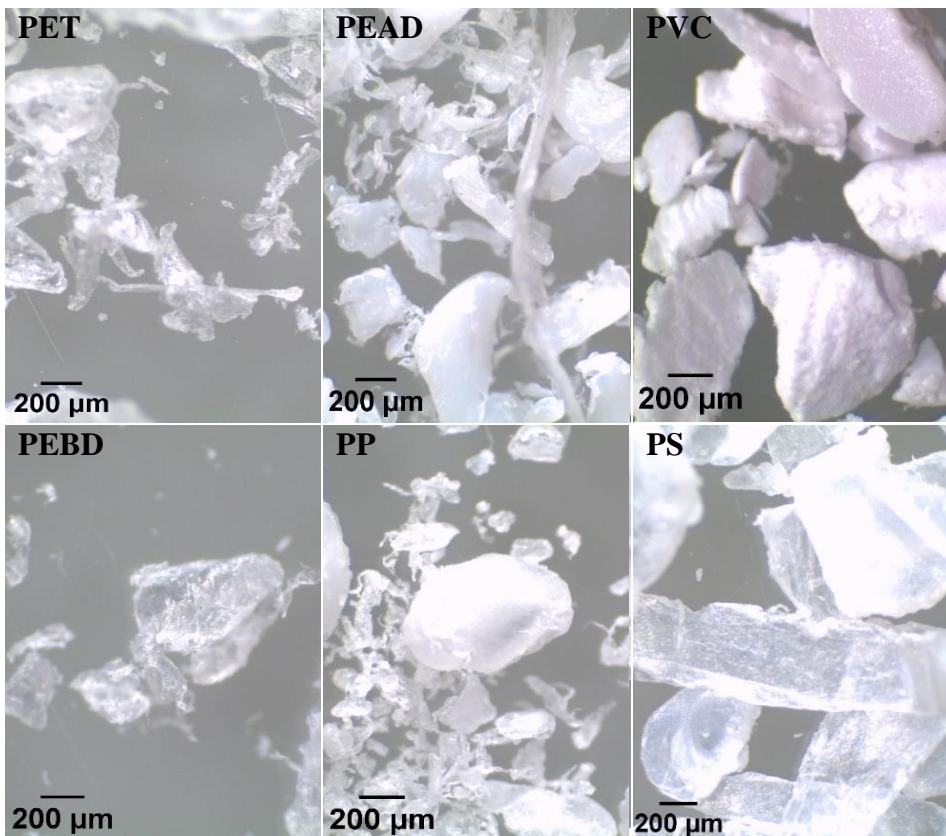


Figura 6.2- Aspectos morfológicos na escala micro dos MPs obtidas partir do estereomicroscópio.

Quando comparados com os espectros de polímeros manufacturados brutos ou polímeros de origem científica, a aparência e o número de números de onda identificáveis eram quase idênticos. As bandas de absorção identificadas para estes polímeros eram uma correspondência direta ou estavam dentro de quatro números de onda das bandas de absorção listadas na Tabela 6.1. Os resultados confirmam que a técnica pode identificar partículas produzidas a partir de PEAD, PEBD, PVC, PP, PS e PET. O resultado da caracterização FTIR-ATR dos polímeros utilizados é apresentado na Figura 6.3.

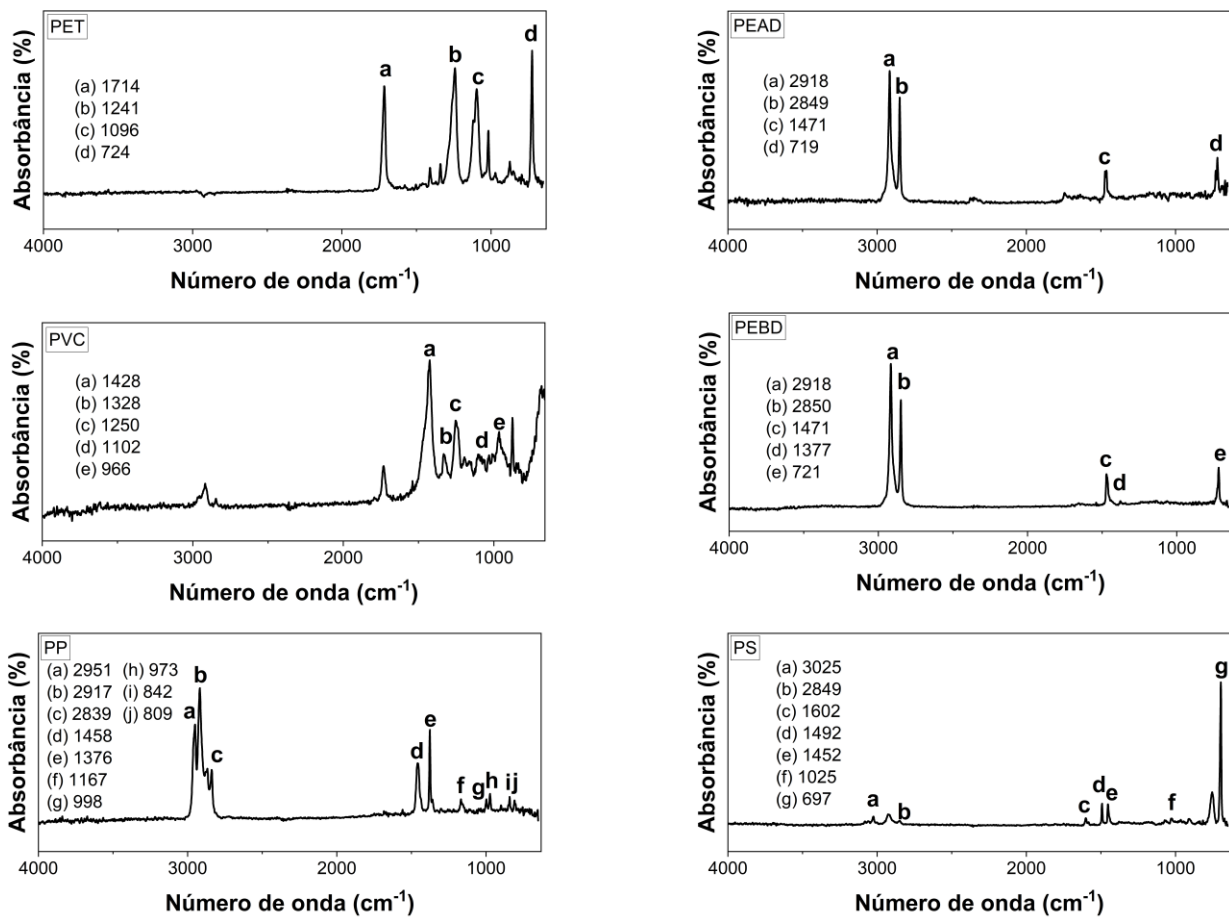


Figura 6.3 Espectros de infravermelho dos MPs produzidos.

Tabela 6.1- Comparação das bandas de absorção obtidas via FTIR-ATR a partir dos MPs com trabalhos da literatura. (Fonte: Chércoles *et al.*, 20009; Jung *et al.*, 2018; Tourinho *et al.*, 2019).

Polímero	Neste trabalho	Picos característicos (cm ⁻¹)	Atribuição
PEAD	a) 2918	a) 2915	a) Estiramento C – H
	b) 2849	b) 2845	b) Estiramento C – H
	c) 1471	c) 1472	c) Flexão CH ₂
	d) 719	d) 717	d) Balanço CH ₂

Tabela 6.1- Comparação das bandas de absorção obtidas via FTIR-ATR a partir dos MPs com trabalhos da literatura. (Continuação)

PEBD	a) 2918	a) 2915	a) Estiramento C – H
	b) 2850	b) 2845	b) Estiramento C – H
	c) 1471	c) 1467	c) Flexão CH ₂
	d) 1377	d) 1377	d) Flexão CH ₃
	e) 721	e) 717	e) Balanço CH ₂
PET	a) 1714	a) 1713	a) Estiramento C = O
	b) 1241	b) 1241	b) Estiramento C – O
	c) 1096	c) 1094	c) Estiramento C – O
	d) 724	d) 720	d) Flexão fora do plano Aromático CH
PP	a) 2951	a) 2950	a) Alongamento C – H
	b) 2917	b) 2915	b) Alongamento C – H
	c) 2839	c) 2838	c) Alongamento C – H
	d) 1458	d) 1455	d) Flexão CH ₂
	e) 1376	e) 1377	e) Flexão CH ₃
	f) 1167	f) 1166	f) Flexão CH, balanço CH ₃
	g) 998	g) 997	g) Estiramento C – C
	h) 972	h) 972	h) Balanço CH ₃ , flexão CH ₃ , flexão CH
	i) 842	i) 840	i) Balanço CH ₃ , Estiramento C – C
	j) 809	j) 808	j) Balanço CH ₂ , Estiramento C – CH ₃
PS	a) 3025	a) 3024	a) Estiramento C–H aromático
	b) 2849	b) 2847	b) Estiramento C–H
	c) 1602	c) 1601	c) Estiramento do anel aromático
	d) 1492	d) 1492	d) Estiramento do anel aromático
	e) 1452	e) 1451	e) Flexão CH ₂
	f) 1025	f) 1027	f) Dobragem CH aromático
	g) 697	g) 694	g) Curva fora do plano CH aromático
PVC	a) 1428	a) 1427	a) Flexão CH ₂
	b) 1328	b) 1331	b) Flexão CH
	c) 1250	c) 1255	c) Flexão CH
	d) 1102	d) 1099	d) Estiramento C – C
	e) 966	e) 966	e) Balanço CH ₂

6.1.2 Integridade dos MPs após o processo de digestão química da matéria orgânica

Na Figura 6.4 são apresentados os espectros FTIR-ATR dos MPs antes e depois da digestão química. De acordo com os resultados de FTIR, após os protocolos de digestão via reação de Fenton, os espectros de FTIR não apresentaram desvios significativos dos espectros iniciais (sem digestão), possibilitando a identificação dos polímeros. Hurley *et al.*, (2018) avaliaram quatro protocolos de digestão química e sua influência na identificação de MP por FTIR. Dentre os protocolos, também foram avaliadas a reação de Fenton, não sendo observada modificação espectral significativa para os polímeros testados (PP, PEBD, PEAD, PS, PET,

PA-6.6, PC, PMMA). Desta forma, concluiu-se que o Fenton não compromete a caracterização química dos MPs via FTIR-ATR, uma vez que não resultou em desvios dos principais picos necessários para identificar a impressão digital de cada polímero.

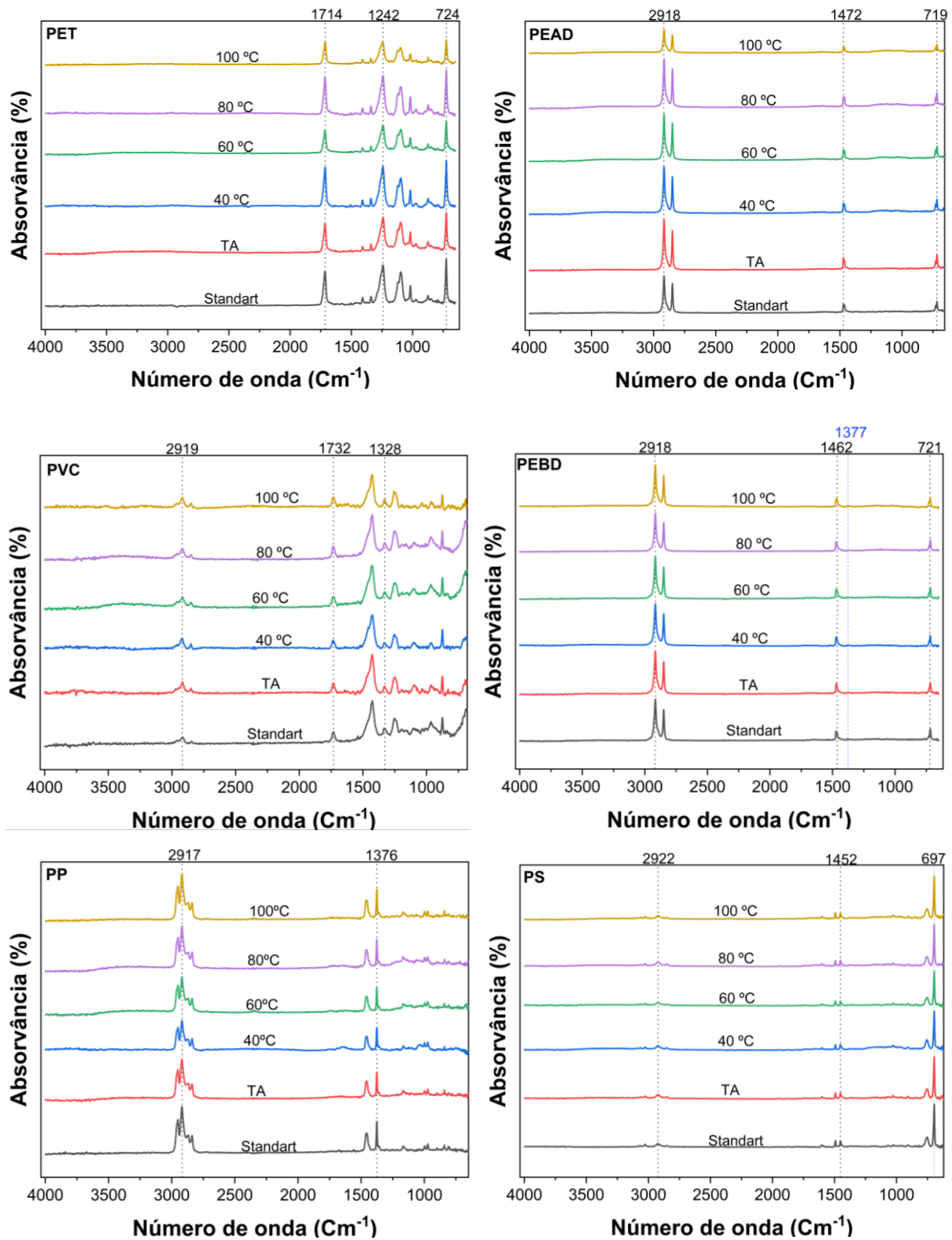


Figura 6.4- Espectros de FTIR dos MPs para os diferentes protocolos de digestão empregados.

Embora o FTIR seja amplamente utilizado para avaliar o efeito dos pré-tratamentos nas propriedades de MPs, usá-lo sozinho pode não permitir compreender completamente a influência dos pré-tratamentos devido à sua informação qualitativa limitada. Nos espectros de PP, por exemplo, após ser submetido à reação de Fenton, observou-se o aparecimento de bandas de absorção no comprimento de onda entre $1670\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao grupo carbonila. O aparecimento destas bandas pode indicar a degradação do PP (Xiong *et al.*, 2017; Tang, N. *et al.*, 2019). Portanto, indicadores quantitativos como Índice de Carbonila foram utilizados para avaliar sistematicamente as alterações nos MPs após os pré-tratamentos neste estudo. A Figura 6.5 apresenta o resultados do cálculo do índice de carbonila do polímeros puros e oxidados expostos a diferentes protocolos de oxidação.

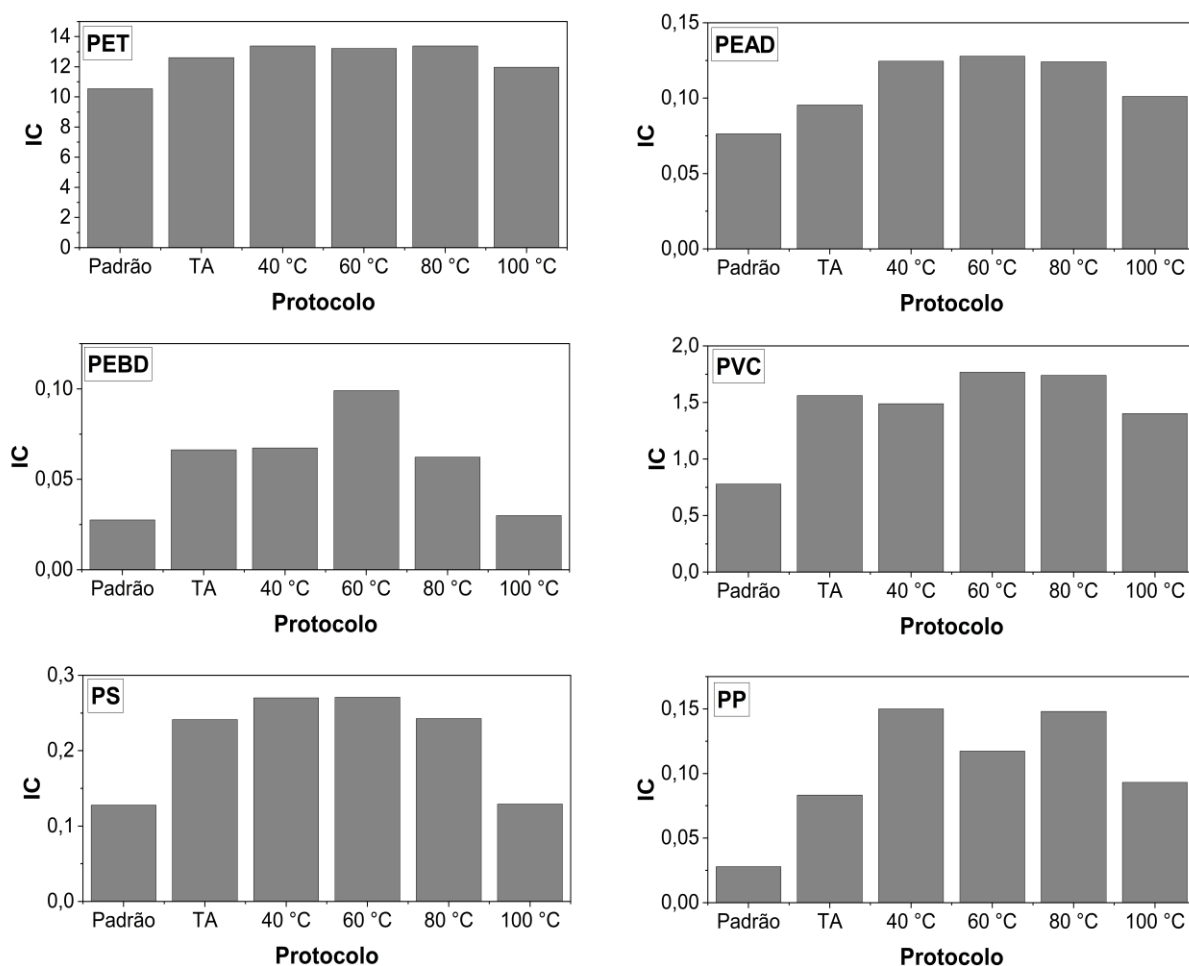


Figura 6.5 Mudanças no de índice de carbonila de polímeros puros e oxidados expostos a diferentes protocolos de oxidação.

Conforme apresentado na Figura 6.5, alterações expressivas foram encontradas no índice de carbonila de MPs após a aplicação do protocolo de digestão Fenton em comparação

com o índice de carbonila de MPs não tratados, entretanto, não impactaram na estrutura e na identificação dos MPs estudados.

Os dados de IC (Figura 6.5) apontam um aumento na adsorção de carbonila para MPs com o aumento da temperatura. Os maiores valores de IC foram visíveis quando a temperatura estava na faixa de 40-60°C, atingindo a máxima degradação superficial dos polímeros. Estes resultados indicam que o grau de oxidação aumenta quando a temperatura varia positivamente, aumentando assim a intensidade do valor do índice de carbonila.

Nas amostras de PET, PEAD, PEBD e PS, o IC correspondente ao protocolo 5 foi análogo aos valores do protocolo de controle (polímero puro), ou seja, em condições extremas de temperatura, para um tempo de 2 horas, não houve oxidação dos polímeros. Tais resultados corroboram com a justificativa de que o H₂O₂ se decompõe rapidamente em temperaturas elevadas (>80°C), o que implica na ineficiência de oxidação efetiva (Bautista *et al.*, 2007).

Portanto, com base nos resultados encontrados, as condições ótimas de aplicação do reagente Fenton são uma temperatura entre 40 e 60°C e um tempo de reação de 2 horas. Essas condições demonstraram eficiência promissora na digestão da matéria orgânica presente nos MPs, sem comprometer sua integridade físico-química. Esses parâmetros fornecem uma abordagem eficaz para a degradação de material orgânico associado aos MPs, mantendo a viabilidade das análises subsequentes e possibilitando a obtenção de resultados confiáveis para estudos futuros.

6.1.3 Processo de Separação por Densidade dos MPs

Os resultados das cinco soluções com diferentes densidades testadas para determinar as condições ideais para flotar as partículas microplásticas das amostras advindas da ETEs estão apresentados na Tabela 6.2 e ilustradas na Figura 6.6.

Tabela 6.2- Separação de tipos de polímeros por soluções utilizadas na separação por densidade.

Polímeros	Densidade (g.cm ⁻³)	Água	NaCl	ZnCl ₂	ZnCl ₂
		1,0 g.cm ⁻³	1,2 g.cm ⁻³	1,6 g.cm ⁻³	1,8 g.cm ⁻³
PP	0,89 – 0,92	+	+	+	+
PET	1,37 – 1,45	-	-	+	+
PEAD	0,93 – 0,97	+	+	+	+
PVC	1,10 – 1,45	-	-	-	+
PEBD	0,92 – 0,93	+	+	+	+
PS	1,00 – 1,11	-	+	+	+

+: Separação total

-: Não separado

Como evidenciado na tabela acima, a água não obteve uma boa eficiência de separação dos polímeros, uma vez que apresenta uma densidade ($1,0 \text{ g.cm}^{-3}$) inferior de 50% dos polímeros avaliados, neste contexto, o seu uso não pode ser administrado para a extração dos MPs.

Embora o NaCl saturado seja adequado na extração de plásticos de baixa densidade, ele exclui polímeros mais densos, como PVC ($1,10 - 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$) e PET ($1,37 - 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$), sendo eficaz na extração de 67% dos plásticos estudados. Portanto, embora o NaCl seja uma opção barata e inerte para utilização em estudos de extração de MPs, a sua utilização pode resultar numa subestimação da abundância de plásticos encontrados, particularmente plásticos de alta densidade.

Como tal, o ZnCl_2 tem sido utilizado para quantificar a abundância de MPs em vários estudos (Horton *et al.*, 2016, Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Mattsson *et al.*, 2022). Neste estudo, em densidades muito altas ($1,6-1,8 \text{ g cm}^{-3}$), os polímeros utilizados para validação do método de separação permaneceram em suspensão, possibilitando sua extração de efetiva. Portanto, considerando a densidade relativa alcançável de NaCl e partir dos resultados descritos na Tabela 6.2, o ZnCl_2 foi considerado a solução salina mais apropriada para extração de MPs.

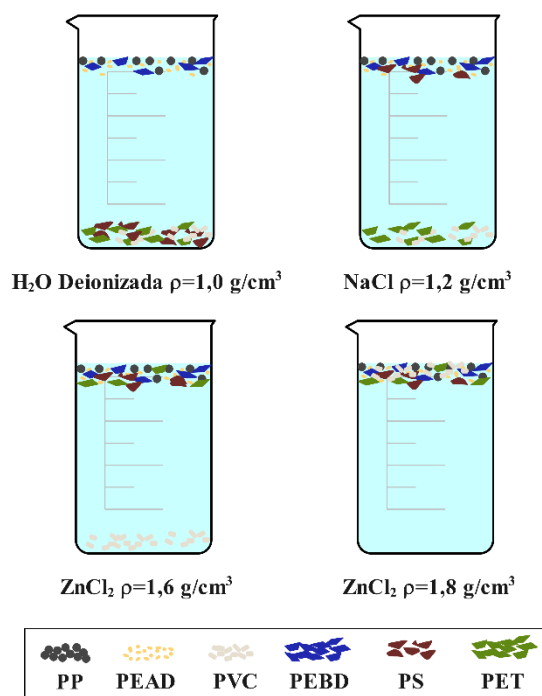
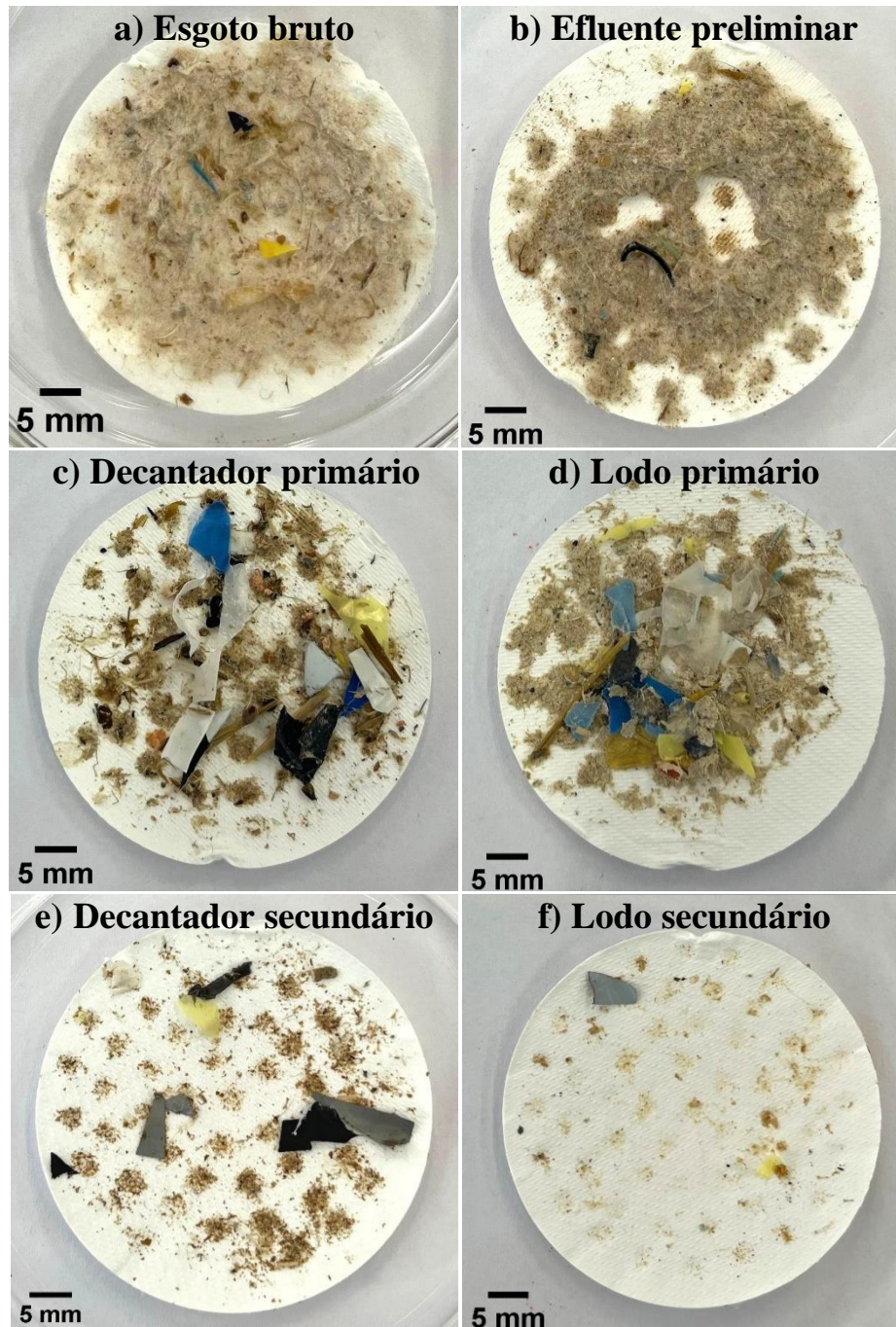


Figura 6.6- Comparação de diferentes soluções salinas para separação por densidade de MPs.

6.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MPs NOS EFLUENTES E LODOS DA ETEB NORTE

Após as etapas de remoção da matéria orgânica, extração e filtração, as amostras foram secas em estufa e os MPs típicos isolados das diferentes etapas de tratamento. Na Figura 6.7 são apresentadas fotografias das amostras.



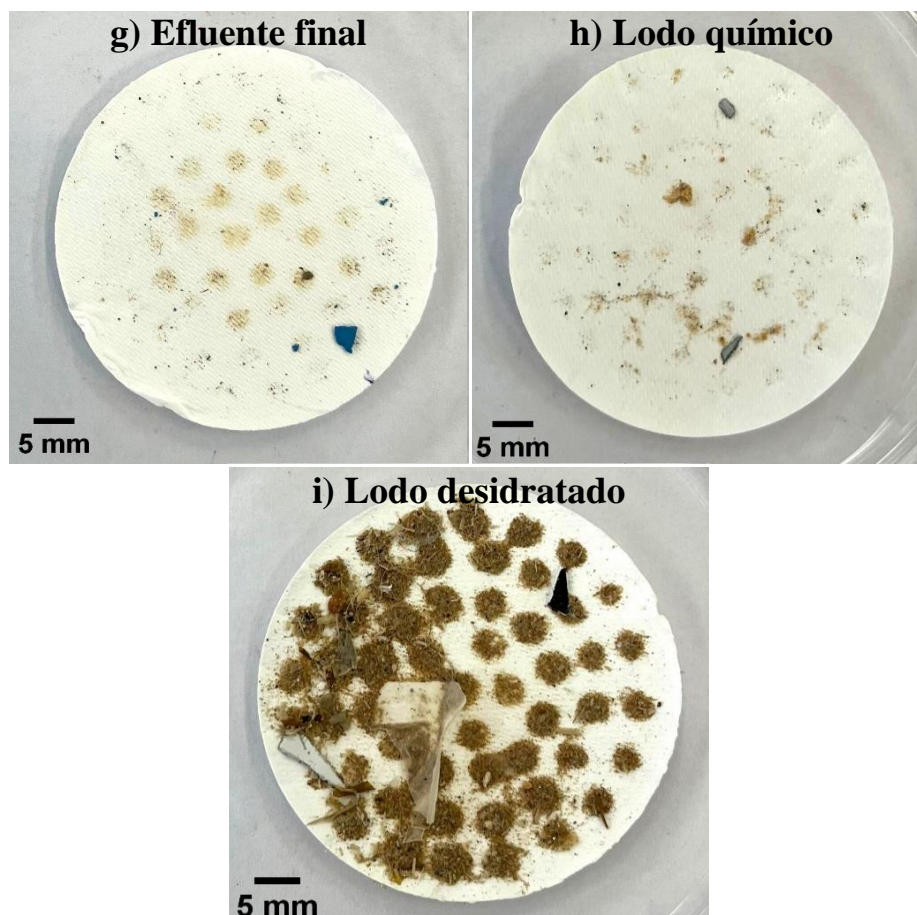


Figura 6.7- Membranas com MPs advindos dos efluentes e lodos do processo de tratamento.

Uma variedade de formas e tamanhos de MPs foram encontradas em todas as amostras avaliadas (Figura 6.7). Dentre os diversos formatos, as fibras foram o tipo mais abundante no afluente, o que é consistente com estudos descritos na literatura (Gundogdu *et al.*, 2018; Lares *et al.*, 2018). As mudanças observadas nas proporções de cada morfologia microplástica ao longo dos diferentes estágios de tratamento indicam que a eficiência de remoção dos MPs pode ser influenciada pela forma e densidade.

Os resultados revelaram uma presença significativa de MPs em diferentes estágios do sistema de tratamento da ETEB Norte. Uma possível justificativa plausível para essa alta concentração de MPs pode ser atribuída ao fato de que a ETEB Norte recebe esgoto proveniente da região da Estrutural. Essa região é conhecida por abrigar diversas atividades de reciclagem de plásticos, as quais contribuem diretamente para o aumento da quantidade de MPs no esgoto da ETEB Norte. Portanto, a presença de uma unidade de reciclagem de plásticos na Estrutural, cuja produção de resíduos pode ser direcionada para a ETEB Norte, fornece uma explicação sólida para a grande quantidade de MPs observada nesta estação de tratamento.

Complementarmente, nas amostras advindas do efluente bruto (Figura 6.7a), efluente do tratamento preliminar (Figura 6.7b), efluente do decantador primário (Figura 6.7c), lodo do

decantador primário (Figura 6.7d) e lodo desidratado (Figura 6.7i), foram identificadas uma quantidade expressiva de fibras, indicativo da presença de materiais têxteis provenientes provavelmente da lavagem de roupas, atividade caracterizada como fonte primária desses materiais em esgotos sanitários.

Concomitantemente, após o processo de sedimentação no decantador primário, foi observado uma redução quase que de forma integral das fibras (Figura 6.7c), uma vez que a composição majoritária tem densidades levemente superior ($1,1-1,5 \text{ g/cm}^3$) à densidade da água, essa diferença é crucial para o processo remoção, pois as partículas mais densas tendem a se depositar mais rapidamente no fundo do decantador primário e serem incorporadas ao lodo, como apresentado na Figura 6.7d (Crawford & Quinn, 2017). Adicionalmente, notou-se a formação de uma camada superficial de agregados de MPs de menores densidades que da água no decantador primário no processo de coleta das amostras, indicando um acúmulo desses materiais nessa fase do tratamento. Além disso, pela natureza da flotação observada e com base na densidade característica dos polímeros apresentados, é possível inferir que a composição majoritária das partículas está centrada em PEAD e PEBD.

Para verificar e confirmar a presença de MPs nas amostras coletadas na ETB Norte, foi realizada uma observação detalhada utilizando um estereomicroscópio, com foco na captura de imagens das partículas que exibiam características semelhantes às predefinições de MPs. Os resultados dessas observações estão apresentados nas Figuras 6.8 a 6.16. Essas imagens oferecem uma visão mais ampla e detalhada das partículas encontradas, ajudando na identificação e análise dos MPs presentes nas amostras.

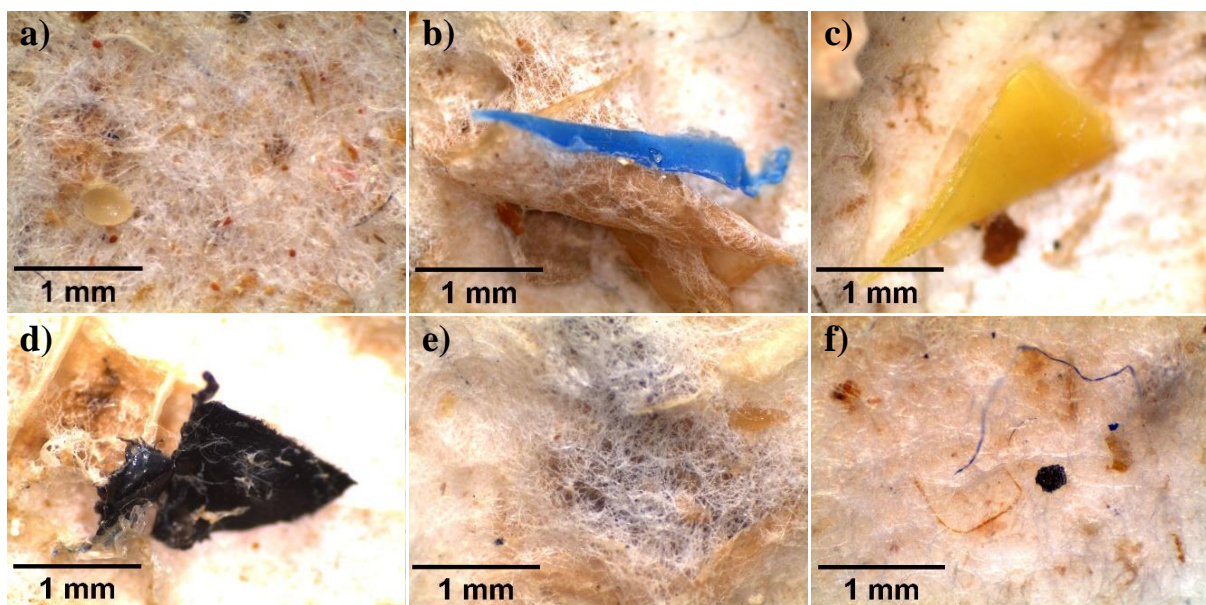


Figura 6.8- Exemplos de MPs encontrados no esgoto bruto: a) emaranhado de fibras; b) fragmento azul; c) fragmento alaranjado; d) fragmento preto; e) emaranhado de fibras e f) emaranhado de fibras.

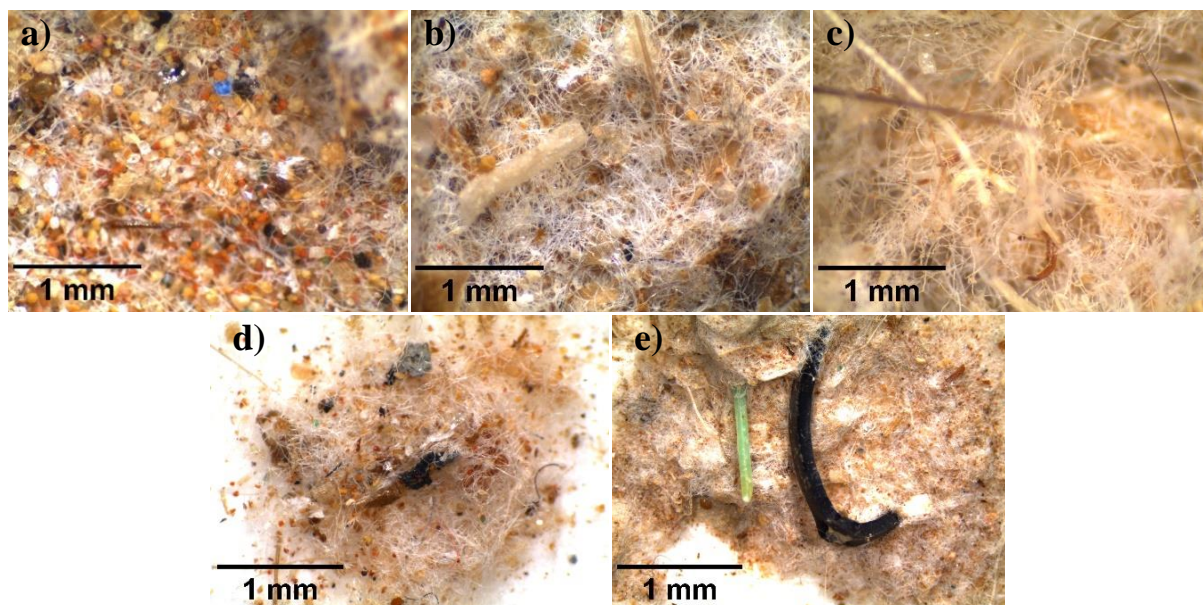


Figura 6.9- Exemplos de MPs encontrados no efluente do tratamento preliminar: a) fragmento aglomerados; b) emaranhado de fibras; c) emaranhado de fibras; d) emaranhado de fibras e e) fragmento preto.

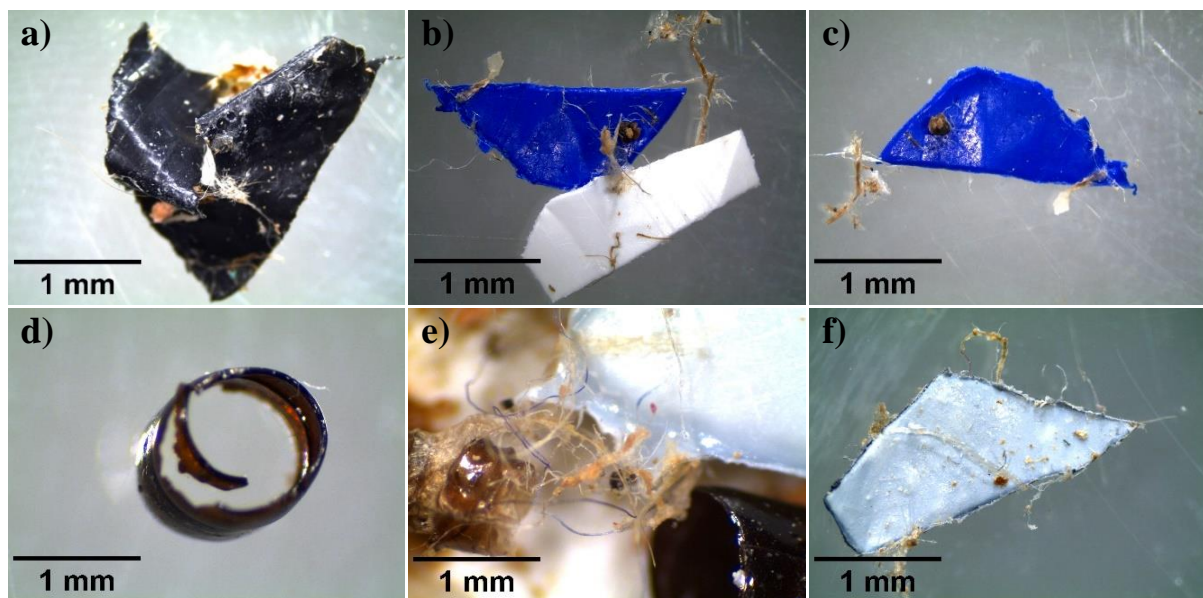


Figura 6.10- Exemplos de MPs encontrados no efluente do decantador primário: a) fragmento preto; b) fragmento azul e branco; c) fragmento azul; d) fragmento marrom; e) fibra azul e f) fragmento branco.

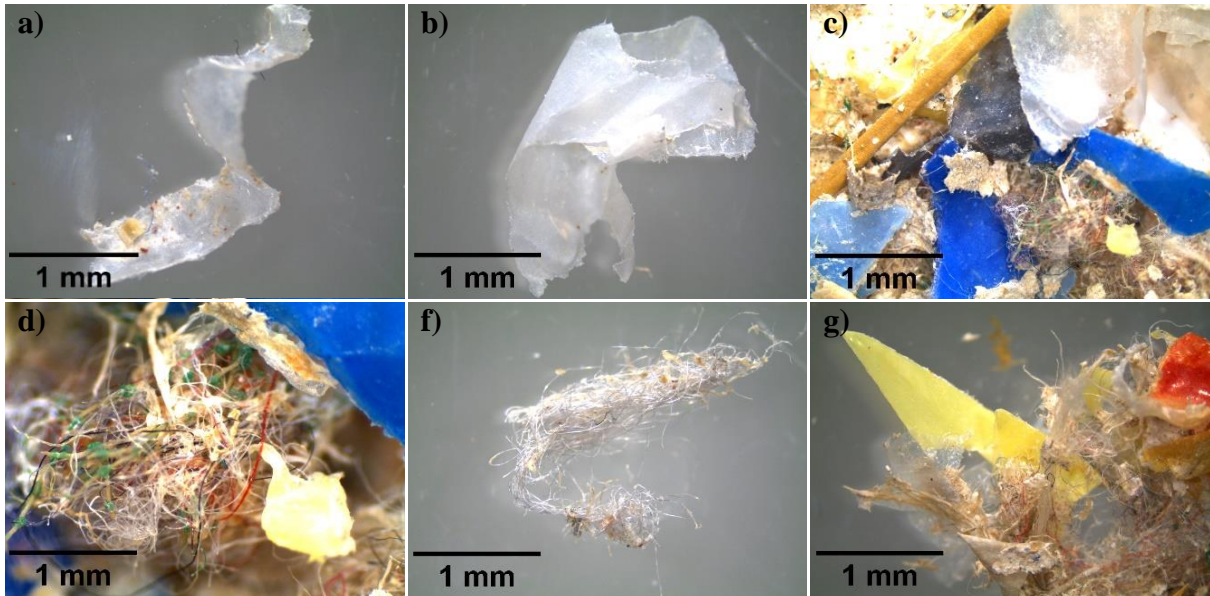


Figura 6.11- Exemplos de MPs encontrados no lodo do decantador primário para 40 g de amostra: a) fragmento transparente; b) fragmento transparente; c) fragmento diversos; d) emaranhado de fibras; e) fibras transparentes e f) fragmento amarelo.

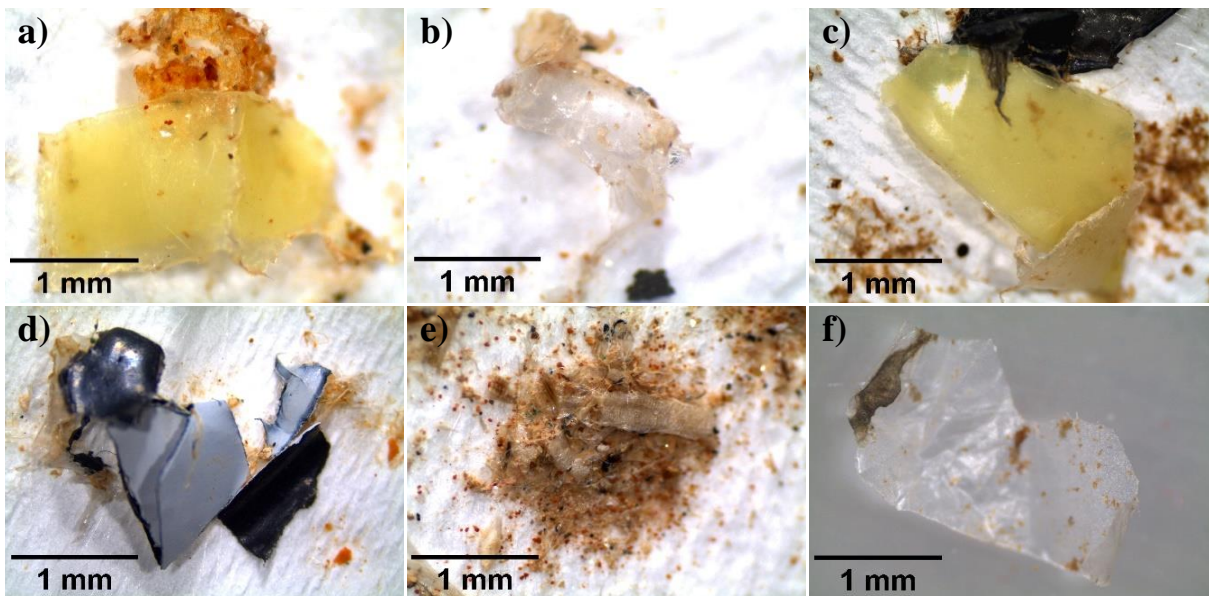
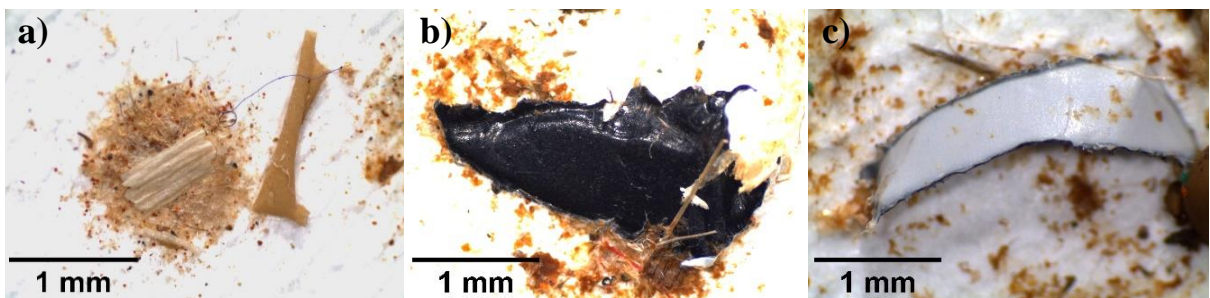


Figura 6.12- Exemplos de MPs encontrados no efluente do decantador secundário: a) fragmento amarelo; b) fragmento transparente; c) fragmento amarelo; d) fragmento preto e branco; e) aglomerado de partículas e f) fragmento transparente.



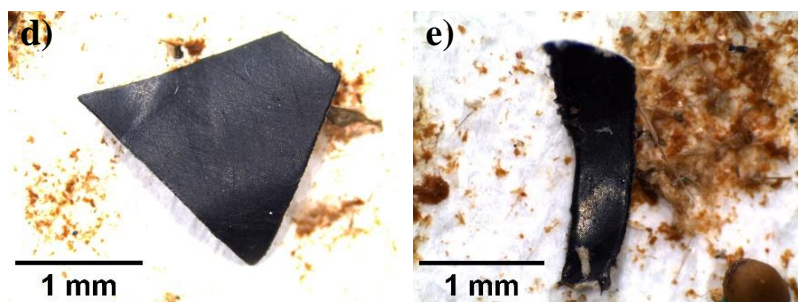


Figura 6.13- Exemplos de MPs encontrados lodo do decantador secundário para 40 g de amostra: a) aglomerado de partículas; b) fragmento preto; c) fragmento preto e branco; d) fragmento preto e e) fragmento preto.

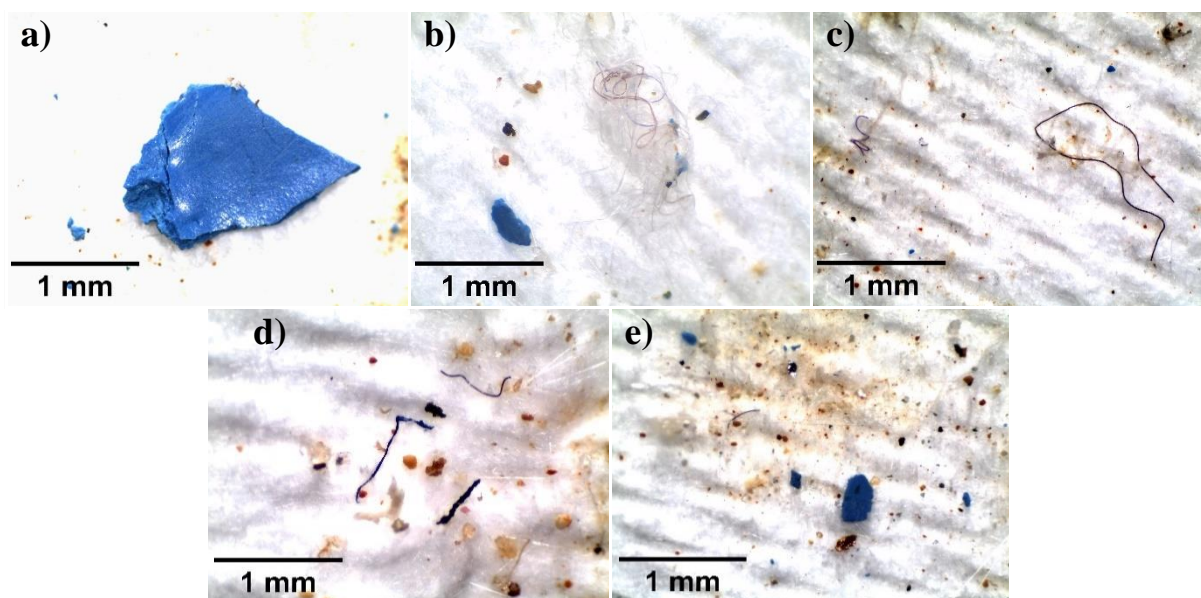


Figura 6.14- Exemplos de MPs encontrados efluente final: a) fragmento azul; b) fibra transparente e fragmento azul; c) fibra preta; d) fibra e fragmentos diversos e e) fragmento diversos.



Figura 6.15- Exemplos de MPs encontrados no lodo químico para 40 g de amostra: a) fragmento preto; b) fragmento branco e c) fibra azul e fragmentos diversos.

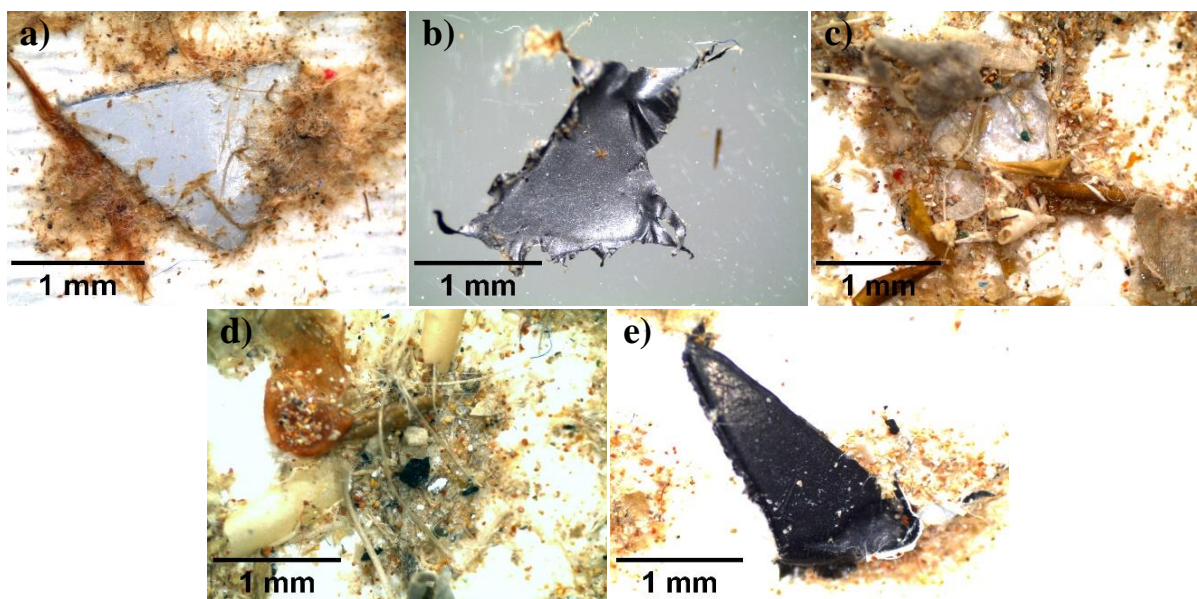


Figura 6.16- Exemplos de MPs encontrados lodo desidratado para 15 g de amostra: a) fragmento branco; b) fragmento preto; c) aglomerado de partículas; d) aglomerado de partículas e e) fragmento preto.

Por meio das micrografias (Figuras 6.8 a 6.16) foi possível observar a presença significativa de MPs, em particular foram identificadas partículas de tamanho considerável que não apresentavam sinais evidentes de degradação. A análise visual revelou que muitas dessas partículas eram consistentes com materiais plásticos novos, sugerindo uma origem distinta da mera fragmentação de itens plásticos já degradados. Os resultados destacam uma realidade preocupante, a presença de MPs nos efluentes sugere a liberação direta de desses resíduos diretamente na rede de esgoto. Adicionalmente, é importante ponderar que uma porção dos MPs pode ter sua origem em gráficas próximas às estações de tratamento que empregam materiais plásticos em suas operações produtivas e possivelmente contribuem como fonte de MPs ao liberar resíduos diretamente na rede de esgoto.

Além disso, a análise das micrografias do efluente final, evidenciou a ausência de MPs de grandes dimensões (>1 mm), indicando uma eficiência da ETEB Norte na remoção de MPs. No entanto, é importante ressaltar que as imagens revelaram uma presença significativa de partículas pequenas (<1 mm), como fragmentos, *pellets* e algumas microfibras. Na Figura 6.17 é apresentada a concentração de partículas de MPs no efluente final da ETEB Norte para um volume de 60 L para cada amostra.

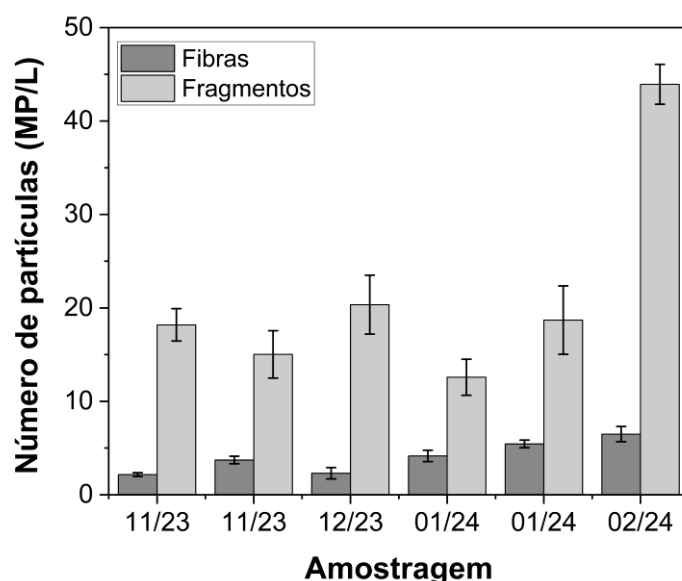


Figura 6.17- Concentração de MPs no efluente final.

A concentração de MPs encontrada no efluente final da ETEB Norte apresentou pouca variação nas cinco primeiras amostras, sem alterações ocasionais. No entanto, ocorreu um aumento significativo na sexta amostra, que pode ser atribuída ao período do carnaval que alterou expressivamente a quantidade de partículas de menor escala. O resultado para a concentração global resultou em 150 MPs/L, com tamanho médio de 0,089 mm.

Além disso, quando os valores de concentração de MPs no efluente final da ETEB Norte são comparados com os resultados encontrados na literatura, verifica-se que existem diferenças entre os teores encontrados no presente trabalho e os resultados da literatura. Essa diferença nos valores de concentração de MPs no efluente final, quando comparada com os resultados encontrados na literatura, pode ser atribuída a uma série de fatores, incluindo diferenças nas tecnologias de tratamento das ETEs avaliadas, volumes tratados, densidade populacional, outros parâmetros operacionais de metodologias quali-quantitativas. Observa-se que a comparação precisa desses resultados é inviável, pois não existe uma metodologia padronizada para a quantificação de MPs. A Tabela 6.3 compara os resultados encontrados neste trabalho com valores encontrados na literatura.

Tabela 6.3-Comparação dos resultados em fluxos líquidos obtidos de ETEs ao redor do mundo.

País	Tipo de ETE	MPs/L	Tipo de MPs	Técnica analítica	Referência
Brasil	Preliminar Primário Secundário Coagulação/floculação	150	Fibras (14,2 %); fragmentos (85,8 %)	Fenton ZnCl ₂ Estereomicroscópio FTIR-ATR	Este estudo
Escócia	Preliminar Primário Secundário Desinfecção UV	250	Flocos (67,3%); fibras (18,5%); filme (9,9%); contas (3,0%); espuma (1,3%)	H ₂ O ₂ 30% FTIR-ATR	Murphy <i>et al.</i> , 2016
China	Preliminar Primário Secundário Terciário	7.900– 30.300	Fibras (59.7–73.2%); fragmentos (21.4–30%)	H ₂ O ₂ 30% NaCl Microscópio de fluorescência Raman	Tang, N. <i>et al.</i> , 2020
China	Preliminar Primário Secundário Desinfecção UV	30.6000	Fibras (37.7–60.8%); fragmentos (30.4–48.3%)	Fenton NaCl/ZnCl ₂ Estereomicroscópio Raman	Jiang <i>et al.</i> , 2020
Itália	Preliminar Secundário Filtros de areia Desinfecção	400	Fibras (41%), filmes (38%) fragmentos (21%)	NaCl Estereomicroscópio μFTIR	Magni <i>et al.</i> , 2019
Finlândia	Biorreator de membrana Filtração rápida de areia Flotação por ar dissolvido.	4–300	Fibras, fragmentos e filmes	Estereomicroscópio FTIR-ATR	Talvitie <i>et al.</i> , 2017b
Austrália	Preliminar Secundário Filtros de areia Desinfecção UV	2.700	Fibras e fragmentos	Fenton ZnCl ₂ Estereomicroscópio FTIR-ATR	Raju <i>et al.</i> , 2020

Como apresentado na Figura 6.17 e com base nos resultados de quantificação dos MPs do efluente final, temos que a ETEB Norte, embora conte com um sistema robusto de tratamento, ainda lança de uma parcela significativa de MPs no lago Paranoá, uma vez que o sistema de tratamento não foi projetado para remoção de MPs. Diante disso, ressalta-se a necessidade de estudos que visem desenvolver tecnologias inovadoras com a finalidade de remover MPs de efluentes de ETEs e garantir a qualidade da água dos ambientes aquáticos em relação à presença de MPs.

Quanto à presença de MPs no lodo gerado na ETEB Norte é uma preocupação crescente, especialmente considerando as micrografias apresentadas (Figura 6.16), que indicam uma proporção considerável de partículas presentes no lodo oriundo da desidratação, que é o material final que destinado para Unidade de Gerenciamento de Lodo do DF (UGL) para a higienização por meio da solarização. Além disso, a Caesb destina uma parte do lodo que atende a todos os requisitos exigidos na legislação (CONAM 03/2006) para aplicação em áreas degradadas ou solos agrícolas. Entretanto, o uso do lodo para essa finalidade pode trazer possíveis problemáticas associadas à presença de MPs.

As possíveis consequências associadas à aplicação de lodo contendo MPs incluem a contaminação do solo, onde as MPs podem acumular-se, alterando sua composição química e física e afetando negativamente a saúde do solo e a biodiversidade microbiana. Além disso, há o risco de absorção dos MPs pelas plantas, que podem entrar na cadeia alimentar e potencialmente afetar a saúde humana e animal (Campanale *et al.*, 2022). Outro problema é a contaminação da água subterrânea, uma vez que as MPs presentes no lodo podem infiltrar-se no solo e atingir os lençóis freáticos, contaminando fontes de água potável. A fauna do solo também pode ser impactada, pois organismos como minhocas e insetos podem ingerir MPs, o que pode afetar sua saúde e, conseqüentemente, a saúde do ecossistema como um todo. Por fim, as MPs podem adsorver substâncias tóxicas presentes no ambiente, como pesticidas e metais pesados, liberando-as gradualmente no solo e aumentando os riscos de contaminação (Andrady, 2011a; Ross & Morales-Caselles, 2015).

No tocante à quantificação das fibras encontradas, o principal desafio a ser pontuado está relacionado à dificuldade em distinguir entre fibras naturais e fibras têxteis. Essa distinção é crucial, pois fibras naturais, como celulose e algodão, podem ser encontradas naturalmente no ambiente, enquanto fibras têxteis são mais comumente associadas a atividades humanas e poluição. Outrossim, erros associados à diferenciação entre esses tipos de fibras podem resultar em uma superestimação ou subestimação da quantidade real de fibras presentes nas amostras.

Por exemplo, fibras naturais podem ser erroneamente classificadas como fibras têxteis, levando a uma superestimação do impacto humano na poluição por fibras.

Outro aspecto importante em relação às fibras é que a própria morfologia das fibras dificulta sua quantificação precisa, especialmente quando estão entrelaçadas ou fragmentadas em pedaços menores. Essa complexidade resulta em variabilidade nos resultados das análises, contribuindo para a incerteza nos dados quantitativos. Para complementar a discussão sobre a dificuldade de quantificação das fibras e os desafios associados à diferenciação entre fibras naturais e têxteis, as micrografias obtidas no estereomicroscópio podem fornecer insights visuais e uma melhor compreensão da dificuldade de quantificação e identificação de MPs das amostras advindas da ETEB Norte. Portanto, com base nas justificativas expostas, não foi possível realizar a quantificação das partículas ao longo das etapas do tratamento da fase líquida da ETEB Norte com exceção do efluente final que possuía pouca presença de fibras. Entretanto, a não quantificação das partículas em cada etapa de tratamento teve impacto apenas na compreensão da eficiência de cada unidade na remoção de MPs.

As amostras coletadas ao longo das campanhas de amostragem na ETEB Norte foram submetidas à análise por FTIR-ATR visando obter informações sobre sua composição. Os espectros resultantes permitiram a identificação de diferentes tipos de polímeros presentes nas amostras. Esses resultados confirmam a presença de MPs no ambiente estudado e fornecem informações importantes sobre sua composição química, contribuindo para uma compreensão mais completa do impacto desses materiais no meio ambiente em geral. Os espectros obtidos para os MPs encontrados em todos os pontos de amostragem estão dispostos nas Figuras 6.17, a 6.25.

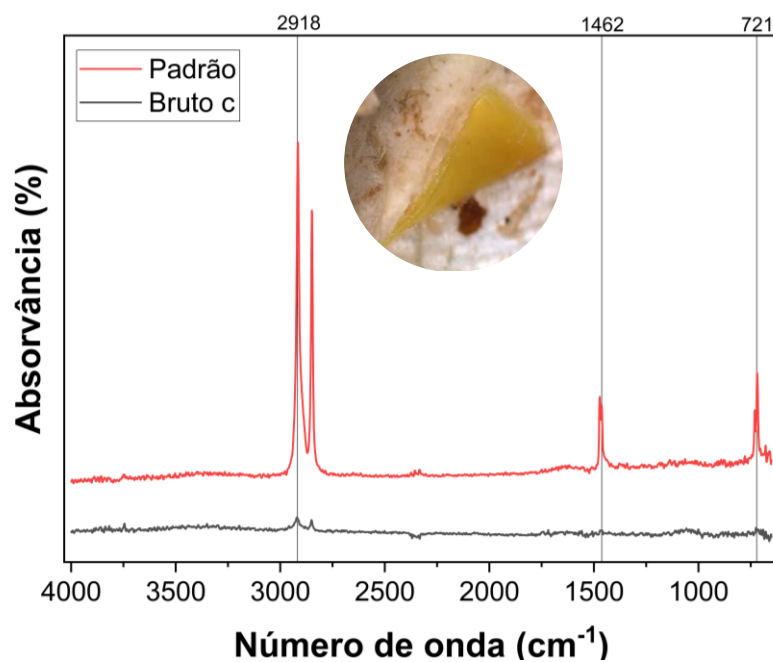


Figura 6.18- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEAD com amostra obtida do efluente bruto.

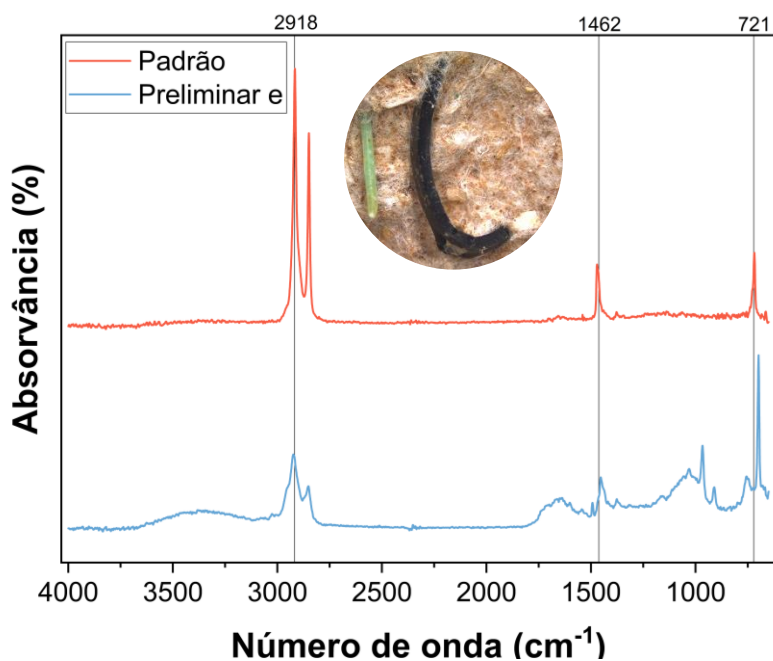


Figura 6.19- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do efluente preliminar.

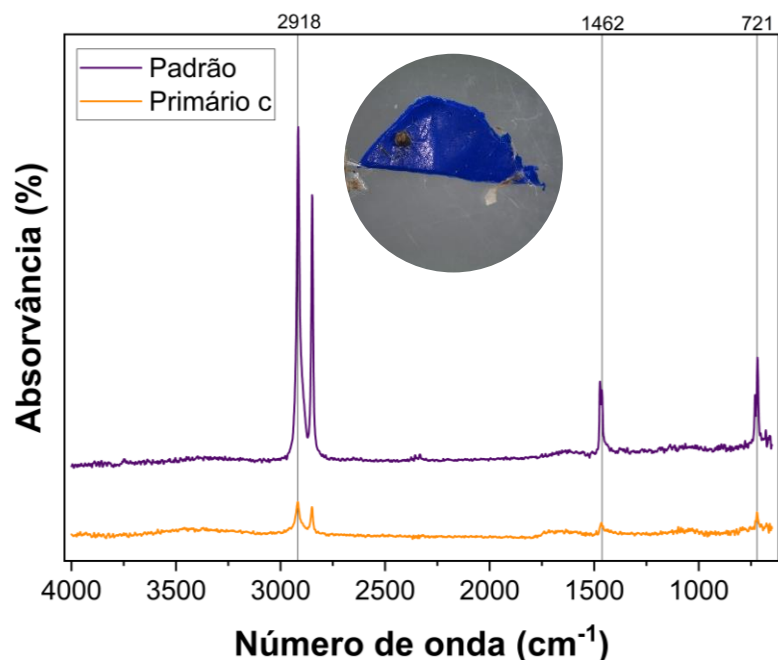


Figura 6.20- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEAD com amostra obtida do efluente primário.

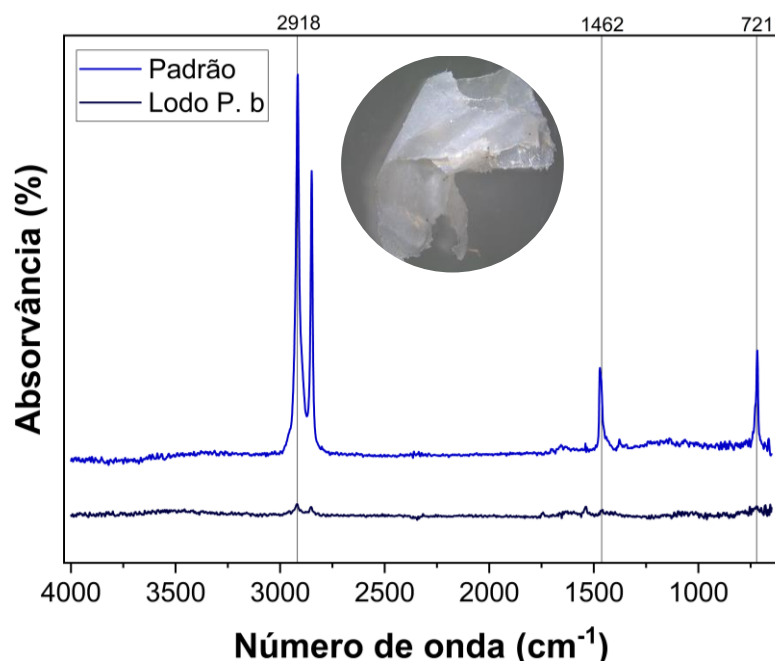


Figura 6.21- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo primário.

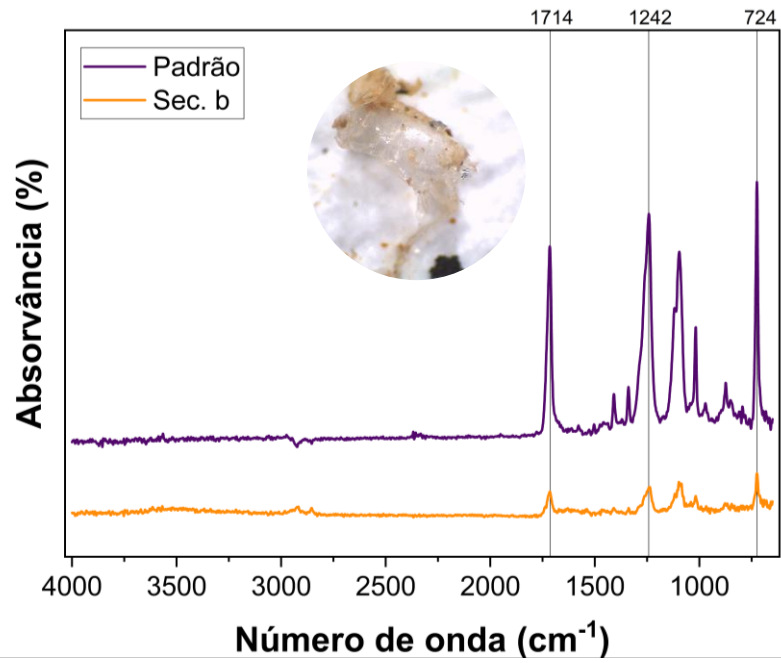


Figura 6.22- Comparação entre os espectros de FT-IR de PET com amostra obtida do efluente secundário.

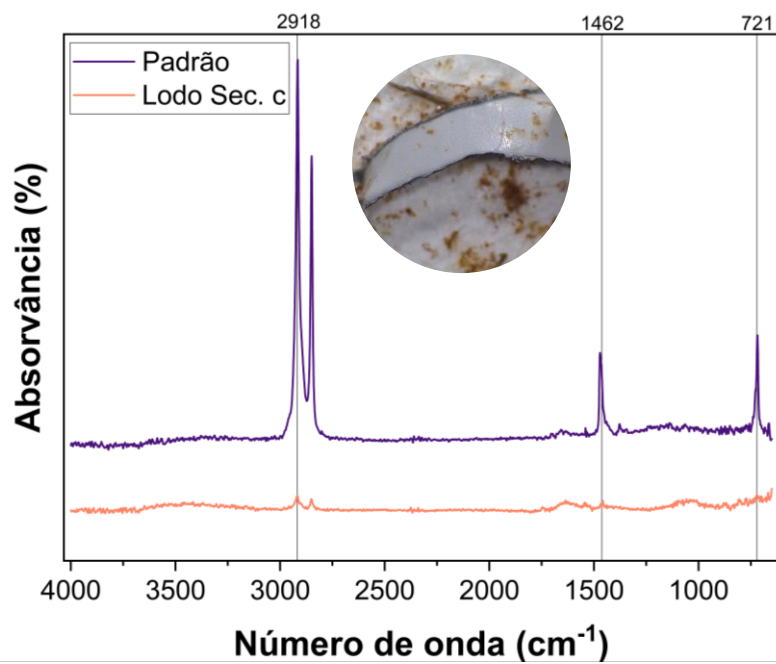


Figura 6.23- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo secundário.

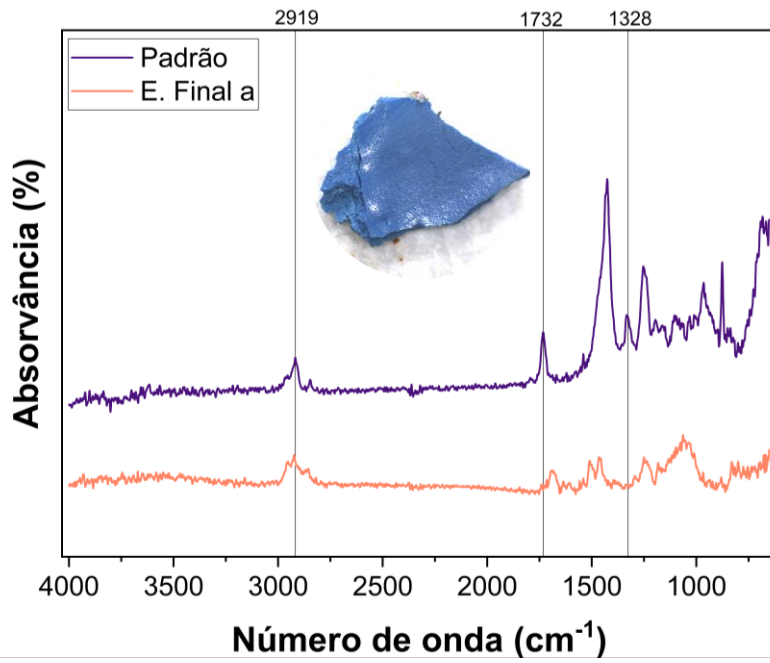


Figura 6.24- Comparação entre os espectros de FT-IR de PVC com amostra obtida do efluente final.

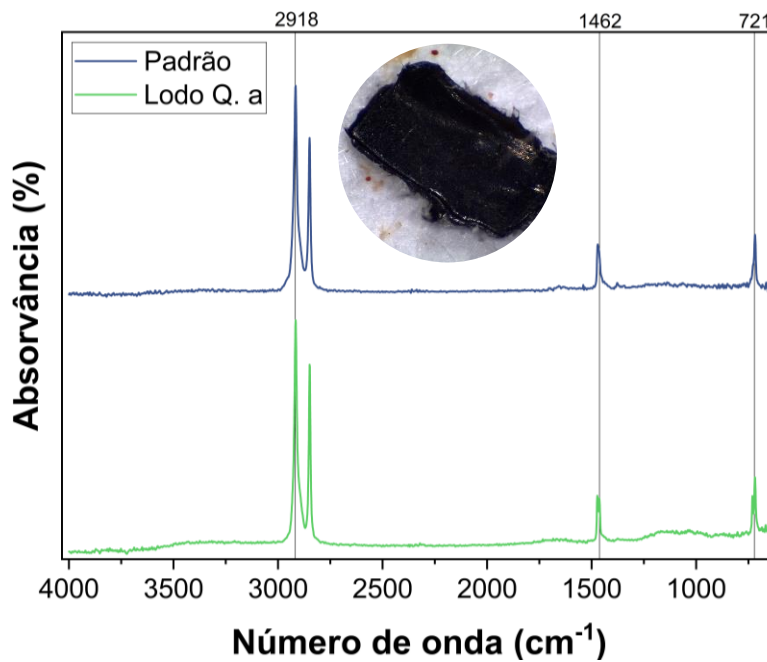


Figura 6.25- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo químico.

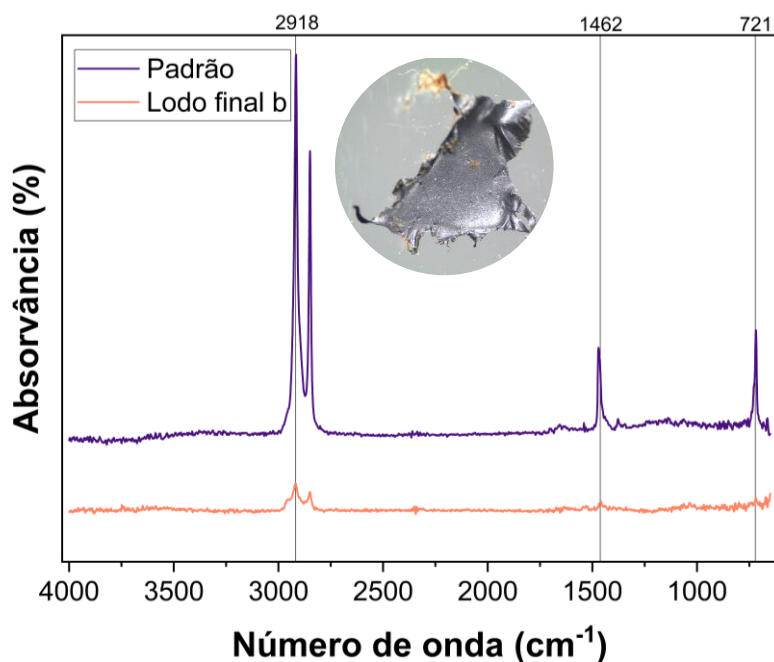


Figura 6.26- Comparação entre os espectros de FT-IR de PEBD com amostra obtida do lodo desidratado.

A análise espectroscópica dos MPs permitiu identificar a oxidação da superfície em alguns deles (Figura 6.19, Figura 6.20, Figura 6.22, Figura 6.23 e Figura 6.25). Esta oposição é evidenciada pelo aparecimento das bandas de carbonila ($1715 - 1735 \text{ cm}^{-1}$) e de hidroxila ($3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$). A ocorrência desses grupos é atribuída principalmente ao intemperismo contínuo dos MPs no meio ambiente. Suplementarmente, no processo de intemperismo e degradação a cadeia polimérica se quebra para formar grupos funcionais como a hidroxila e a carbonila (Yang *et al.*, 2023).

Ademais, nos espectros foram identificadas as composições de vários MPs ($n = 9$, selecionados aleatoriamente). O polietileno (PEAD E PEBD) foi o tipo de plástico predominante nas amostras analisadas. O PVC e o PET também estiveram presentes.

Os FTIR de PEBD e PEAD podem ser distinguidos graças à presença dos grupos metil ramificados (PEBD), produzindo um pico em 1377 cm^{-1} . Os espectros analisados que foram atribuídos às amostras obtidas da ETE apresentaram uma diminuição da intensidade dos picos característicos, o que ocasionou em uma dificuldade de diferenciar as duas variações do polietileno.

O perfil espectral PET degradado não é muito diferente do PET puro (Figura 6.22), sendo a sua identificação por IR ainda relativamente simples. Apesar de novas bandas fracas relativas à formação/clivagem de ligações poderem ser vistas nos espectros do material degradado, as principais bandas que caracterizam este polímero permanecem quase inalteradas

(embora algumas delas apresentem intensidades diferentes). Portanto, os espectros de IR do PET degradado ainda apresentam boas correspondências quando comparados com espectro padrão.

A presença de PVC no efluente final (Figura 6.24) é intrigante, considerando os mecanismos conhecidos da estação de tratamento e a densidade do PVC, que deveria resultar na sua remoção nas etapas anteriores do processo de tratamento. A presença de PVC no efluente final poderia indicar uma contaminação interna na ETE, como mau funcionamento de equipamentos ou até mesmo pela introdução inadequada de materiais não tratáveis no sistema.

Como exposto anteriormente, a análise por FTIR-ATR revelou que a maioria dos MPs identificados no efluente final da ETEB Norte são compostos de polietileno. Esta constatação sugere que esses MPs não são removidos nas etapas de sedimentação, o que ressalta a importância de estabelecimento de tecnologia que garanta a remoção dessas MPs do efluente final. Importante destacar, também, que os MPs apesar de seu caráter de poluente, ainda não são alvo de legislação que estabeleça padrões de lançamento para efluentes. Essa lacuna na regulamentação destaca a urgência de se desenvolverem diretrizes e normas que abordem a presença e a gestão adequada de MPs em sistemas de tratamento de águas residuárias.

A partir do exposto e discutido anteriormente ressalta-se a importância do estabelecimento de limites de concentração de MPs para lançamento de efluentes tratados em corpos receptores e também, para aplicação agrícola de lodos de esgoto, com base em estudos que busquem padronizar as metodologias de detecção e quantificação de MPs e permita o desenvolvimento de políticas de prevenção à poluição por MPs. Outro aspecto importante e que foi observado na revisão da literatura é o desenvolvimento de tecnologias que visem a remoção de MPs em efluentes finais de ETE uma vez que as tecnologias usuais de tratamento de esgoto sanitário não são suficientes para remoção desses constituintes.

6.3 REMOÇÃO DE MPs POR MEIO DE NANO-PÓ MAGNÉTICO

6.3.1 Caracterização físico-química do NP-Fe₃O₄@AC

O NP-Fe₃O₄@AC foi sintetizado com sucesso utilizando o método de co-precipitação descrito no Capítulo 5. Após o processo de lavagem para eliminar as impurezas, o béquer contendo o NP-Fe₃O₄@AC foi deixado em temperatura ambiente para o processo de secagem, e como resultado foram obtidos pequenos tabletes que foram macerados até a obtenção de um pó composto de nanopartículas magnéticas (Figura 6.27a). O caráter magnético qualitativo do

NP-Fe₃O₄@AC ficou evidente durante a avaliação realizada em meio aquoso com a aplicação de um campo magnético provocado por um ímã de neodímio (Figura 6.27b-c).

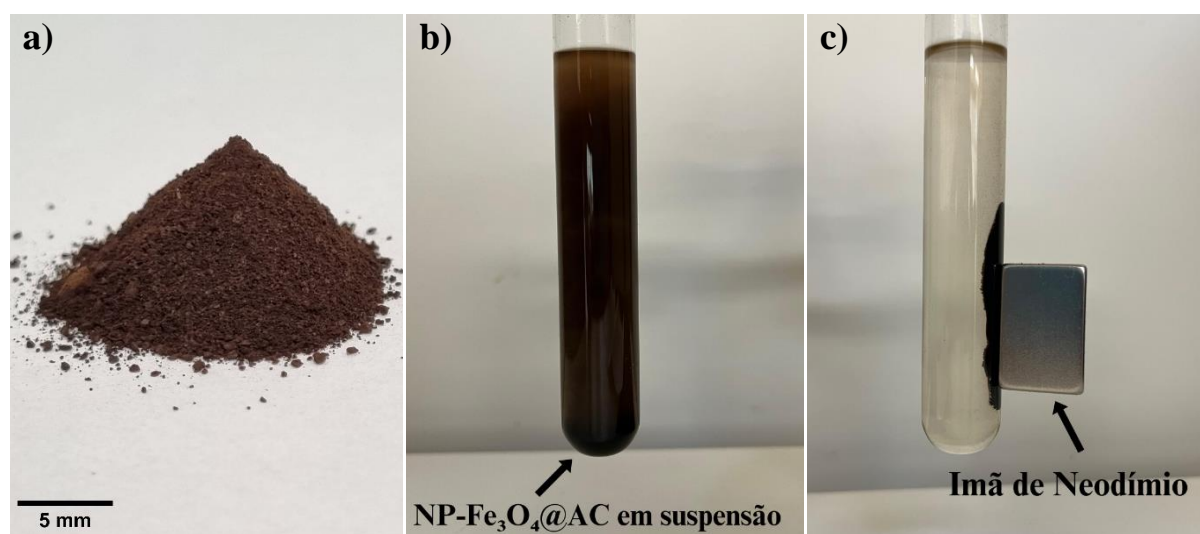


Figura 6.27 Nano-pó de Fe₃O₄@AC: (a) resultado após a secagem, (b) NP-Fe₃O₄@AC em estado suspensão e (c) atração magnética do NP-Fe₃O₄@AC em direção ao ímã.

6.3.1.1 Difração de raio X (DRX)

Com o intuito de avaliar a cristalinidade dos materiais sintetizados, caracterização da fase do óxido e estimar o tamanho das partículas, as amostras foram submetidas a difratometria de raios X. Por meio desta técnica, foi possível obter o difratograma característico do nano-pó sintetizado, conforme apresentado na Figura 6.28.

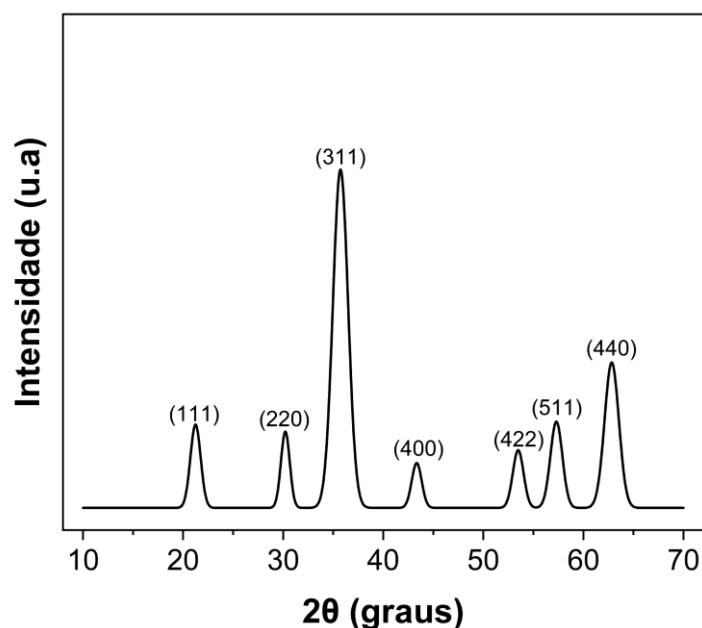


Figura 6.28– Difratograma de Raios X do NP-Fe₃O₄@AC com respectivos índices de Miller.

O espectro do NP-Fe₃O₄@AC mostra a posição dos picos característicos de intensidade em $2\theta = 21,2; 30,2; 35,7; 43,3; 53,5; 57,3$ e $62,8^\circ$ associados aos seus respectivos planos cristalográficos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), indicando que os materiais sintetizados são nanopartículas com fase magnetita (Fe₃O₄). A ausência de outros picos de difração indica a pureza das amostras. Os picos de difração evidenciam a obtenção da magnetita de estrutura cristalina, cúbica de face centrada do tipo espinélio inverso. Todos os picos de difração observados puderam ser indexados pela estrutura cúbica da magnetita (JCPDS n° 19-629) indicando uma alta pureza de fase de magnetita (Arefi *et al.*, 2019).

Os picos alargados e definidos observados são característicos de cristais com dimensões de escala nanométricas causado pela redução de planos cristalinos. No entanto, nessa faixa de tamanho é difícil a diferenciação entre a magnetita (Fe₃O₄) e as fases maghemita e hematita, sendo necessário outros mecanismos de caracterização, como a espectroscopia Mössbauer

Para estimar o tamanho das partículas utilizando a Equação (4) de Scherrer, foi necessário realizar a deconvolução dos picos utilizando o *software Origin*® no difratograma da amostra, a partir de FWHM do pico de maior intensidade, ou seja, o (311). Desta forma, o diâmetro médio do cristalino estimado foi de 4,75 nm para o NP-Fe₃O₄@AC.

6.3.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi utilizada para caracterizar os tipos de ligações presentes no NP-Fe₃O₄@AC. O espectro obtido do material pode ser observado na Figura 6.29.

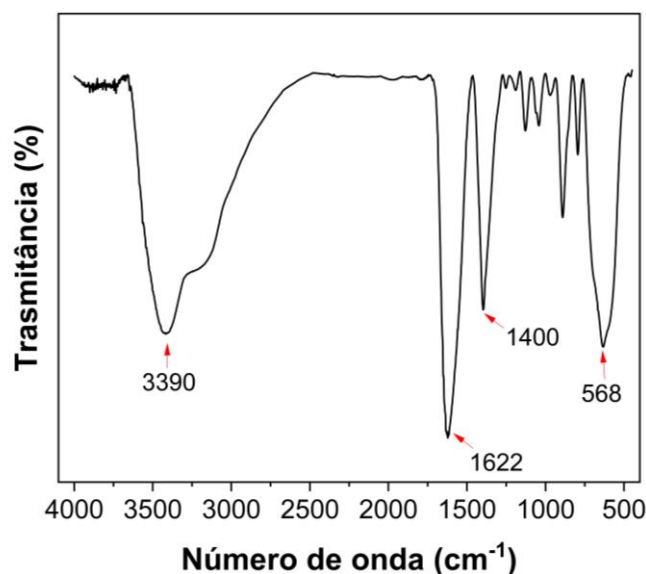


Figura 6.29 - Espectros de infravermelho do NP-Fe₃O₄@AC

Com base no espectro de infravermelho do nano-pó magnético de óxido de ferro estabilizado com ácido cítrico, foi possível observar que o NP-Fe₃O₄@AC apresenta as seguintes bandas 568 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1622 cm⁻¹ e 3.390 cm⁻¹. A banda 568 cm⁻¹ é característica da vibração de estiramento da ligação Fe-O, 1400 cm⁻¹ pode ser atribuído como a vibração de estiramento do grupo carboxila simétrico e assimétrico devido à presença de moléculas de citrato como agente de proteção, 1622 cm⁻¹ é atribuído à vibração C=O (alongamento assimétrico) do grupo COOH de ácido cítrico, que revela a ligação de um radical ácido cítrico à superfície das nanopartículas adsorventes por quimissorções de íons carboxilato e 3.390 cm⁻¹ indica a ligação simples e vibração de estiramento OH devido à presença de moléculas de água absorvidas na superfície do Fe₃O₄ (Arefi *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2014). Portanto, a combinação dessas bandas confirma que o óxido de ferro foi estabilizado com ácido cítrico, formando uma camada de proteção que envolve o nano-pó de Fe₃O₄.

6.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície do NP-Fe₃O₄@AC foi observada por MEV. (Figura 6.30a-b). A análise evidenciou diferentes agregados dispersos no nano-pó com uma grande variabilidade nos tamanhos das partículas dentro dos agregados, indicando uma heterogeneidade dimensional significativa. Em alguns casos, partículas de tamanho substancialmente menor foram observadas agregadas em torno de partículas maiores.

A rota de síntese empregada neste estudo foi desenvolvida para a obtenção de nanopartículas magnéticas. No entanto, com base nas análises de MEV, observa-se que o material sintetizado não consiste em nanopartículas individuais, mas sim em um composto de partículas magnéticas. De acordo com a definição encontrada na literatura, esse tipo de material é denominado de nano-pó, que é caracterizado como um pó composto por partículas magnéticas (Wang *et al.*, 2019a). Assim, embora o objetivo inicial fosse a obtenção de nanopartículas magnéticas, os resultados indicam a formação de um nano pó magnético, onde as partículas magnéticas estão aglomeradas.

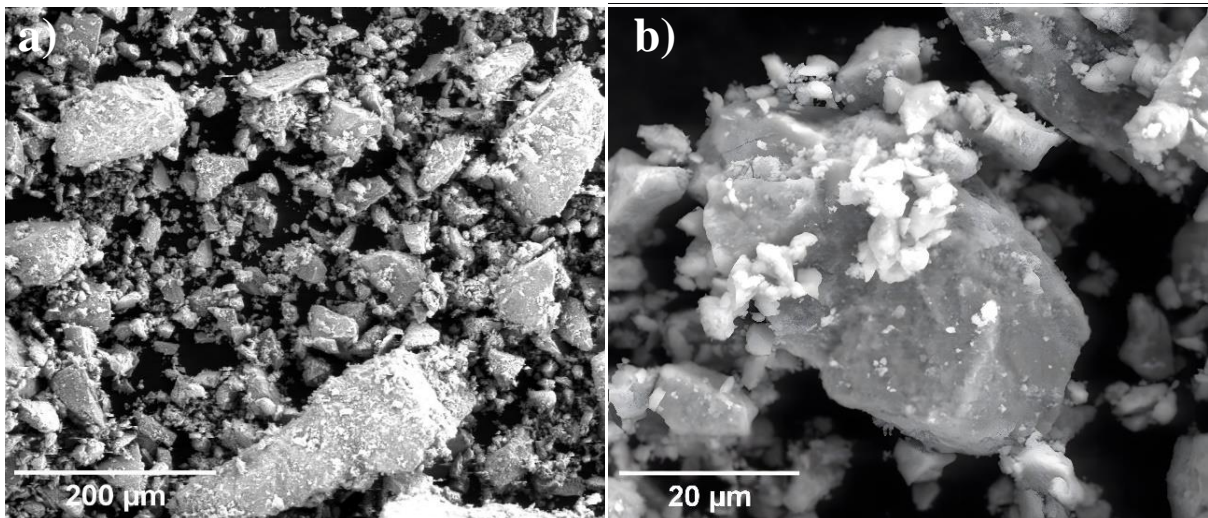


Figura 6.30- Micrografias MEV da morfologia superficial do NP-Fe₃O₄@AC: (a) escala macro e (b) escala micro.

6.3.1.4 Potencial Zeta

Na Figura 6.31 são apresentados os resultados do potencial Zeta do NP-Fe₃O₄@AC em diferentes valores de pH. Nota-se que a carga superficial é negativa em toda faixa de pH analisada e o ponto isoelétrico não é observado na faixa de pH medida de 2–10. A partir de medições, foi observado que a presença de AC na superfície de nanopartículas de Fe₃O₄ que compõe o nano-pó resulta em carga superficial altamente negativas. Além disso, os altos valores negativos do potencial zeta do NP-Fe₃O₄@AC confirmaram a presença dos grupos carboxilato carregados na superfície (Khan *et al.*, 2020).

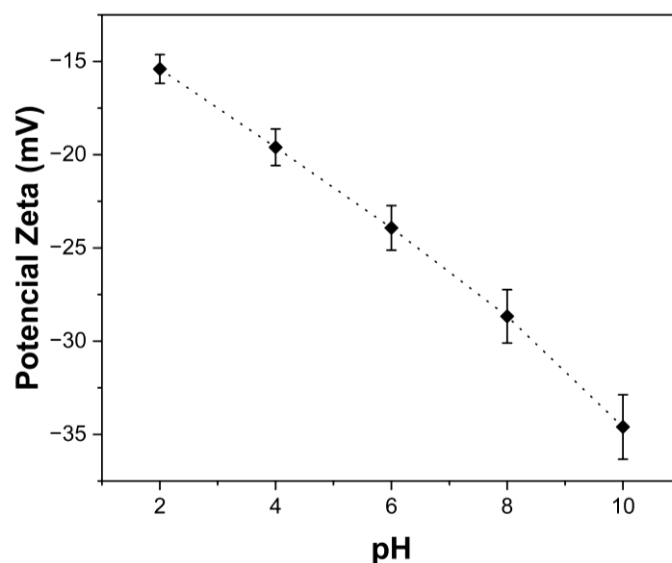


Figura 6.31- Análise de potencial Zeta do NP-Fe₃O₄@AC.

Portanto, o potencial zeta negativo é um fator importante no processo de remoção de poluentes. Quando o NP-Fe₃O₄@AC é disperso em solução, a carga negativa conferida pelo ácido cítrico cria uma repulsão eletrostática entre as partículas, impedindo sua aglomeração e mantendo sua estabilidade coloidal. Esse aspecto é crucial, pois uma dispersão uniforme das partículas aumenta significativamente a área de superfície disponível para a interação com os MPs presentes na água.

6.3.1.5 Caracterização Textural (BET)

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e a correspondente curva de distribuição de tamanho de poro do NP-Fe₃O₄@AC são apresentadas na Figura 6.32a-b. O NP-Fe₃O₄@AC exibe uma curva isotérmica do tipo IV com etapas bem definidas nas curvas de adsorção-dessorção, que ocorrem entre a pressão relativa, P/P₀, de 0,4–1,0, sugerindo a existência de uma distribuição estreita de mesoporos (Lai *et al.*, 2014; Al-Ghouti & Da'ana, 2020) Isto foi confirmado pela existência de loop de histerese de dessorção (tipo H3/H4), associado a poros em forma de fenda, revelando a existência simultânea de microporos (<2 nm) e mesoporos (2–50 nm) de acordo com as notações IUPAC (Hassan *et al.*, 2020). A área superficial específica determinado pelo método BET foi igual a 110,31 m².g⁻¹. O volume total de poros e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH, o resultado indica que o NP-Fe₃O₄@AC tem o volume total de poros de 0,21 cm³.g⁻¹ e a distribuição do tamanho dos poros indica que o produto é um material mesoporoso com tamanhos de poros variando de 42,63 a 1596,86 Å. O tamanho médio dos poros do BJH é de 74,49 Å.

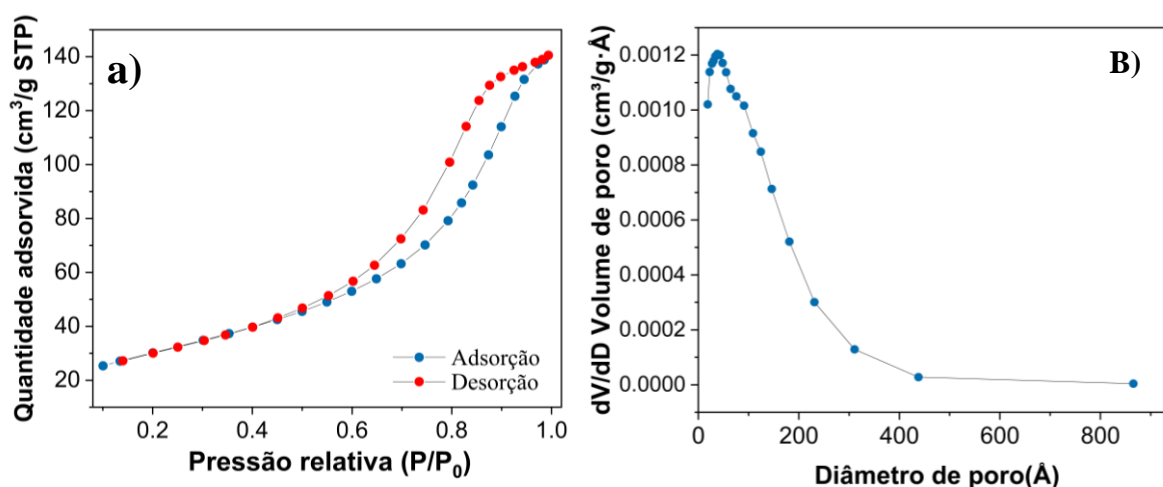


Figura 6.32- (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e (b) Distribuição de tamanho dos poros.

6.4 ENSAIOS DE REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS

6.4.1 Obtenção da concentração ótima de NP-Fe₃O₄@AC e Isotermas

A influência da quantidade de NP-Fe₃O₄@AC para o sequestro de MPs em solução aquosa foi determinada inicialmente em um tempo de contato de 150 minutos em temperatura ambiente e pH 6. O resultado para cada concentração foi determinado pela média aritmética das seis repetições de cada experimento, conforme apresentado na Figura 6.33.

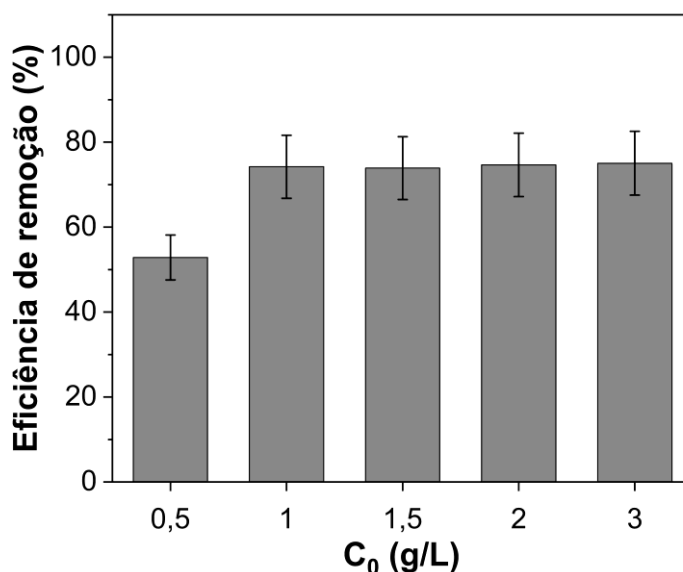


Figura 6.33- Eficiência de remoção de MPs em função da concentração de NP-Fe₃O₄@AC.

Os dados apresentados na Figura 6.33, indicam que o processo apresentou eficiências de remoção dos MPs em diferentes concentrações NP-Fe₃O₄@AC promissoras, com maior eficiência de remoção de MPs de 74 %. No entanto, a taxa de crescimento da eficiência de remoção tornou-se estável a partir de 1 g/L. Isto pode ser atribuído à saturação dos sítios de adsorção. Ou seja, quando suas concentrações iniciais atingiram um determinado limite, a capacidade máxima de remoção dos MPs alcançada.

Da mesma forma, Heo *et al.* (2022) constataram que as maiores concentrações de óxido de ferro apresentaram maior eficiência de remoção, até um ponto em que mesmo aumentando a concentração, houve estabilidade na eficiência. O estudo observou que as maiores concentrações de óxido de ferro aparentemente proporcionaram locais de sorção mais ativos e uma maior área superficial disponível para sequestro de MPs, ou seja, por estarem em maior quantidade, as nanopartículas tinham maior contato com os MPs durante a agitação.

A partir do estabelecimento da concentração ótima de nano-pó equivalente a 1 g/L foram realizados ensaios para estabelecimento das isotermas de equilíbrio, visando obter informações

sobre as propriedades da superfície do nano-pó e sobre o mecanismo de remoção. Portanto, as equações de Freundlich, Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich foram ajustadas aos dados experimentais. Os resultados dos ajustes bem como os valores dos parâmetros calculados das isotermas estão apresentados na Figura 6.34 e na Tabela 6.4, respectivamente.

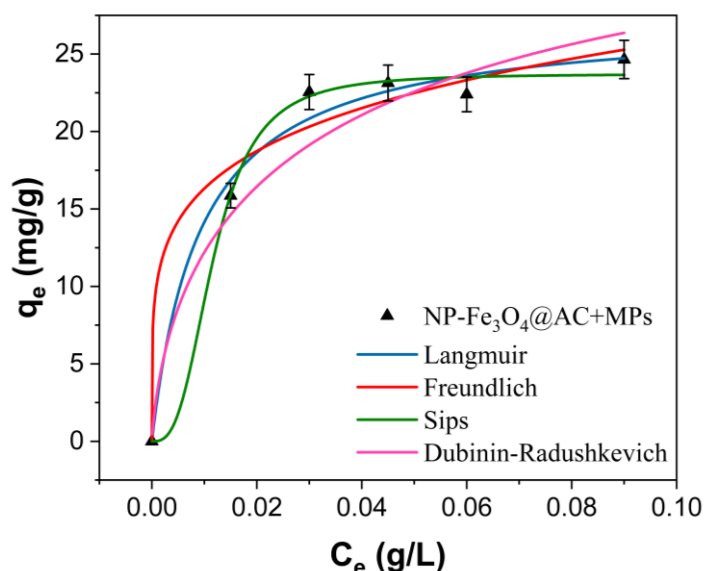


Figura 6.34- Ajuste dos dados com os modelos Freundlich e Langmuir para o NP-Fe₃O₄@AC.

Tabela 6.4- Parâmetros calculados por meio dos modelos e Freundlich e Langmuir

Isotermas	Parâmetros	NP-Fe ₃ O ₄ @AC
Freundlich	K_f (mg ^{1-1/n} g/L ^{1/n})	40,84
$q_e^{Fr} = K_f C_e^{1/n}$	n	5,02
	R ²	0,969
Langmuir	q_{max} (mg/g)	27,27
$q_e^{Lang} = \frac{q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e}$	K_l (L/mg)	107,88
	R ²	0,987
Sips	q_{max} (mg/g)	23,72
$q_e^{Sips} = \frac{q_{max} K_s C_e}{(1 + K_s C_e)^{1/n_s}}$	K_s (L/mg)	84,93
	R ²	0,991
	n_s	2,922
Dubinin-Radushkevich	q_{max} (mg/g)	36,24
$q_e^{D-R} = q_{max} \exp\left[-\left(\frac{RT \ln(C_s/C_e)}{E_{DR}}\right)^2\right]$	E_{DR} (KJ/mol)	0,05
	R ²	0,85

O coeficiente de correlação (R^2) foi usado para descrever a melhor correlação do ajuste matemático mostrado na Figura 6.34. Neste contexto, o ajuste matemático realizado com a equação Sips foi considerado o mais satisfatório, uma vez que, o valor de $R^2 = 0,991$; é maior do que aqueles obtidos a partir das equações de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich, que foram 0,969, 0,987 e 0,846, respectivamente. Além disso, o valor de q_{max}^{cal} determinado pelo modelo de Sips foi $23,72 \pm 0,75$ mg/g, este valor está próximo do q_{max}^{exp} ($22,55 \pm 0,66$ mg/g). Portanto, a isoterma de Sips forneceu uma boa correlação para caracterizar o sequestro de MPs por NP-Fe₃O₄@AC, e indicou que o processo de sequestro ocorreu em estágios, uma vez que equação de Sips é baseada na teoria de que em baixas concentrações de NP-Fe₃O₄@AC, a remoção é descrita pela equação de Freundlich. Em altas concentrações de NP-Fe₃O₄@AC, a remoção é caracterizada pela equação de Langmuir; isto é, ocorre por meio de monocamadas. O n_s exponencial isotérmico do modelo Sips (n_s) neste estudo indica que a remoção de MPs envolve vários comportamentos não homogêneos na superfície do material. Além disso, o fator de heterogeneidade obtido no modelo de Freundlich, descreve que a natureza da remoção é regida por processos físicos (Li H.*et al.*, 2021; Kouchakipour *et al.*, 2024).

6.4.2 Obtenção do tempo de contato ótimo e cinética

A influência do tempo de contato na remoção de MPs para uma concentração ótima de NP-Fe₃O₄@AC de 1 g/L minutos em temperatura ambiente e pH 6 é apresentada na Figura 6.35. O percentual de remoção aumenta rapidamente nos primeiros cinco minutos de contato, o que sugere a existência de uma forte interação entre a superfície NP-Fe₃O₄@AC e os MPs. O equilíbrio foi alcançado depois de trinta minutos, onde apresentou melhor eficiência média de remoção de MPs, atingindo 80% nas melhores condições.

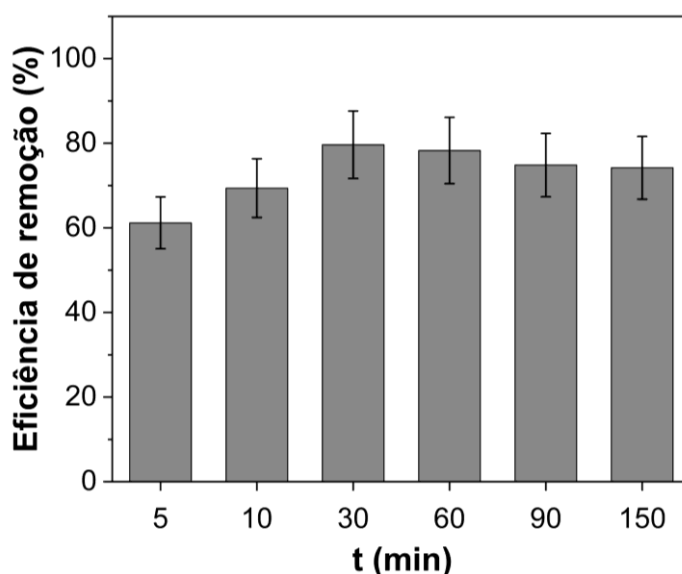


Figura 6.35- Eficiência de remoção de MPs por tempo de contato.

A cinética é considerada um índice altamente necessário para estimar a relação entre a estrutura do agente sequestrante e o seu desempenho de remoção. Neste estudo, foram realizados testes cinéticos para detectar o sequestro de MPs por NP-Fe₃O₄@AC em diferentes momentos. Conforme ilustrado na Figura 6.35, a capacidade de remoção aumentou com o tempo de contato até alcançarem o equilíbrio.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais de cinética. A Figura 6.36 apresenta os resultados dos ajustes implementados. Os parâmetros cinéticos, que foram obtidos a partir dos ajustes, estão sumarizados na Tabela 6.5. Os valores de R² foram iguais 0,998 e 0,999 para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. Além disso, os valores de q_e^{cal} obtidos a partir dos ajustes matemáticos realizados com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram de $22,886 \pm 0,409$ mg/g e $23,445 \pm 0,502$ mg/g, respectivamente. Foi considerado que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais porque apresentou o maior valor de R² e por apresentar valor de q_e^{cal} próximo do q_e^{exp} . Este resultado indicou que a remoção de MPs por NP-Fe₃O₄@AC está teoricamente associada à quimissorção e a taxa de remoção dependia principalmente do tempo e da disponibilidade de locais de ligação (Kouchakipour *et al.*, 2024; Xing *et al.*, 2023). Devido à escassez de estudos de cinética relativos a MPs capturados em partículas magnéticas, mais estudos são necessários para melhor compreender os mecanismos de captura.

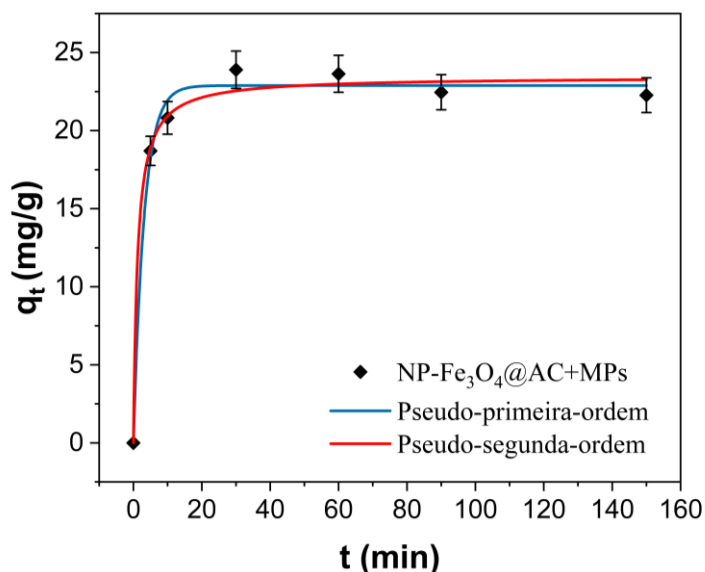


Figura 6.36- Ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o NP-Fe₃O₄@AC.

Tabela 6.5- Parâmetros cinéticos obtidos por meio do ajuste dos dados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Modelo de pseudo-primeira ordem			Modelo de pseudo-segunda ordem		
K1 (min ⁻¹)	qe (mg/g)	R ²	K2 (g/(mg·min))	qe (mg/g)	R ²
0,329	22,886	0,99851	0,035	23,445	0,9987

6.4.3 Efeito da variação do pH

O pH desempenha um papel fundamental e crucial na influência dos fenômenos de remoção, afetando de forma significativa tanto a carga superficial do adsorvente quanto a ionização e a especiação do adsorvato (Saremi *et al.*, 2020).

Conforme apresentado na Figura 6.37, a eficiência de remoção dos MPs foi significativamente influenciada pelo pH inicial do meio. A dependência dos valores de eficiência de remoção em função do pH aumentou na faixa compreendida entre 2.0 e 6.0, estabilizou na faixa entre 6.0 e 8.0 e diminuiu para valores de pH acima de 8.0. A diminuição nos valores de pH elevados está, provavelmente, relacionada ao fato de que o NP-Fe₃O₄@AC passou por um processo de dissolução, resultando na liberação de íons de ferro para a solução, evidenciada pela coloração marrom da amostra em pH 10 (Apêndice B). Este fenômeno é atribuído à diminuição da estabilidade da estrutura do óxido de ferro em pH elevado devido a desprotonação dos grupos de superfície, o que conduz à solubilização do NP-Fe₃O₄@AC, culminando em uma significativa redução na eficiência de remoção.

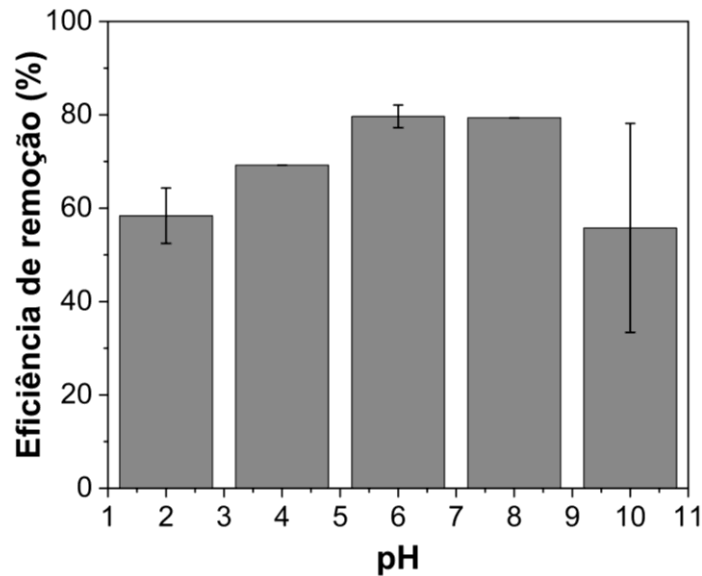


Figura 6.37- Influência da variação do pH na remoção de MPs

A Tabela 6.6 resume o desempenho dos adsorventes magnéticos mais proeminentes encontrados na literatura. Em geral, o NP-Fe₃O₄@AC utilizado para a remoção de PEAD, PEBD e PP demonstra um bom desempenho quando comparados outros estudos. O material avaliado neste trabalho apresenta uma capacidade de remoção inferior quando comparada com as capacidades dos demais estudos, representando cerca de 1% da maior capacidade de remoção encontrada na literatura (Heo *et al.*, 2022). Além disso, a disparidade apresentada tem como judicativa o tamanho do adsorvente, o tamanho dos MPs e os mecanismos de interações prevalentes. Entretanto, baseando-se nas inferências sobre as interações entre o MP e o NP-Fe₃O₄@AC, concluímos que as partículas do nano-pó estão se fixando na superfície das partículas de MPs. Assim, a capacidade de remoção pode ser descrita da seguinte forma: 23,72 miligramas do NP-Fe₃O₄@AC o têm a capacidade de remover 1 g de MPs.

Tabela 6.6 Comparação da remoção de MPs com diferentes materiais magnéticos.

Materiais magnéticos	Tamanho (µm)	MPs	Tamanho MPs (µm)	Capacidade de remoção (mg/g)	Remoção (%)	Referências
NP-Fe ₃ O ₄ @AC	0,00475	PEAD, PEBD, PP	1-3000	23,72	80	Este trabalho
NPs de Fe	0,025	PE PS	<20	-	92	(Grbic <i>et al.</i> , 2019)
Fe ₃ O ₄	-	PS	1	2.799,2	90	(Heo <i>et al.</i> , 2022)
PEG/Fe ₃ O ₄	-	PE	13–149	2.202	97	(Zhang, Y. <i>et al.</i> , 2024)

Tabela 6.6 Comparação da remoção de MPs com diferentes materiais magnéticos. (Continuação)

Biocarvão magnético de espiga de milho	63,5	PA	27–307	1.145	97	(Li J. <i>et al.</i> , 2023b)
Nano-Fe₃O₄	<0,03	PE, PP, PS, PET	200–900	367,62	98	(Shi <i>et al.</i> , 2022)
Nanoferrofluido de magnetita e ferrita de cobalto	-	PE, PVC, PES	0,74-1,88	-	55	(Pramanik <i>et al.</i> , 2021)
Cinza volante modificada com Fe	-	PS	0,08	83,1	94	Zhao <i>et al.</i> , 2022a
Óxido de ferro NP com revestimento hidrofóbico	~0,1	PS	0,1-1	-	93	(Martin <i>et al.</i> , 2022)
Microrrobôsy-Fe₂O₃/Pt/TiO₂	-	PS	0,05	-	97	(Urso <i>et al.</i> , 2022)
Fe₃O₄ NPs	0,01	PE, PP, PVC, PS, PET	20–800	-	100	(Zandieh & Liu, 2022)
Fe₃O₄ @SiO₂ - PAC 18	1,72	PE PS	10 µm	2,41	92	(Li W. <i>et al.</i> , 2023)

A partir da avaliação teórica e preliminar, é possível apontar um cenário promissor para a inclusão da tecnologia de remoção de MPs por meio de NP-Fe₃O₄@AC no fluxograma da ETEB Norte (Figura 5.8). No início do tratamento, o esgoto bruto contém diversos constituintes que podem competir com os MPs pela interação nos NP-Fe₃O₄@AC, resultando em uma remoção ineficiente. Além disso, a inserção do NP-Fe₃O₄@AC no tratamento biológico de lodos ativados deve ser evitada devido à oxidação do NP-Fe₃O₄@AC em ambientes aerados, o que reduz a sua vida útil. Durante ou após o polimento final, a adição de coagulantes à base de alumínio pode interferir no processo remoção, pois os coagulantes possuem caráter positivo e os NP-Fe₃O₄@AC de acordo com o potencial zeta (Figura 6.31) possuem carga negativa, o que resulta em uma forte interação eletrostática com os NP-Fe₃O₄@AC.

Portanto, o ponto ideal para a aplicação da tecnologia de remoção de MPs por NP-Fe₃O₄@AC no fluxograma da ETEB Norte é entre a etapa de lodos ativados e o polimento final. Esta localização é favorável porque a remoção de MPs ocorre com menor interferência de outros constituintes presentes no esgoto tratado até essa etapa. Os NP-Fe₃O₄@AC sofrem menos oxidação, preservando sua eficácia e prolongando sua vida útil, e evita-se a competitividade com o coagulante à base de alumínio usado no polimento final, aumentando a eficiência da remoção de MPs.

6.4.4 Mecanismos de remoção

As interações eletrostáticas, hidrofóbicas, o mecanismo de preenchimento de poros, forças de Van Der Waals e ligações de hidrogênio são os principais mecanismos predominantes no processo de sequestro de MPs (Wang *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2022). Dada a natureza do tamanho médio dos poros, área superficial específica e faixa de tamanho dos MPs, observou-se que não houve adsorção de MPs nos interstícios do NP-Fe₃O₄@AC. O que acontece é a inserção do nano-pó na superfície dos MPs, tornando-o um agente sequestrante de MPs. A Figura 6.38 propõe um conjunto de mecanismos plausíveis de captura de MPs por NP-Fe₃O₄@AC com base nos resultados apresentados (análise cinético-isotérmica, potencial zeta (ζ), análise de MEV e investigações BET). Na Figura 6.39, são comparados os valores de ζ em função do pH medidos a partir do NP-Fe₃O₄@AC com os valores de ζ para o PEAD, PEBD e PP. Para o pH 6, condição experimental na qual os experimentos de remoção foram realizados, foi observado que os valores de ζ foram negativos tanto para o NP-Fe₃O₄@AC quanto para os MPs. Portanto, o processo de interação entre o NP-Fe₃O₄@AC e os MPs não pode ser explicado pelo mecanismo de interação eletrostática. Uma vez que, a existência de cargas elétricas opostas entre o NP-Fe₃O₄@AC e os MPs são condições necessárias para que mecanismo de remoção seja válido (Wu *et al.*, 2019).

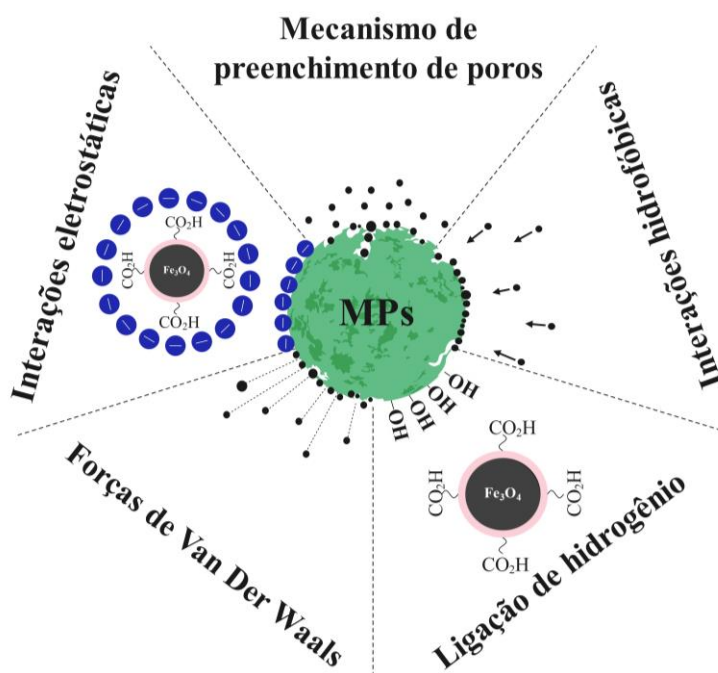


Figura 6.38- Possíveis mecanismos de interação entre MPs e NP-Fe₃O₄@AC

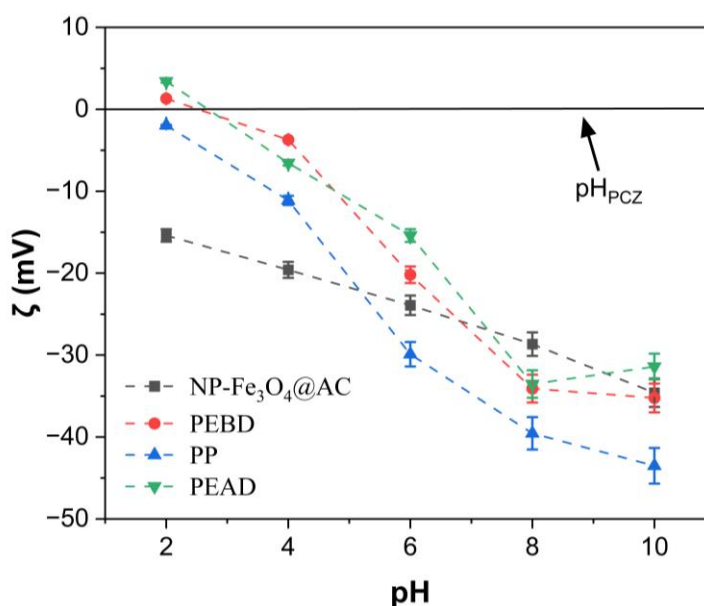


Figura 6.39- Dependência dos valores de potencial zeta em função dos valores de pH para sistemas contendo os MPs e NP-Fe₃O₄@AC.

O mecanismo de interação hidrofóbica também não descreve o processo de remoção investigado porque a banda de absorção identificada em 3390 cm⁻¹ nos espectros de FTIR obtidos a partir do NP-Fe₃O₄@AC (ver Figura 6.29) indica o caráter hidrofílico deste material, uma vez que, esta banda de absorção está relacionada com a presença de moléculas de água absorvidas na superfície do Fe₃O₄ (Arefi *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2014). Sabe-se que os MPs possuem caráter majoritariamente hidrofóbico (Wang, J. *et al.*, 2020b). O mecanismo de interação hidrofóbica ocorre quando ambos os materiais envolvidos no processo de remoção apresentam caráter hidrofóbico (Atugoda *et al.*, 2021a; Tourinho *et al.*, 2019).

Na Figura 6.40a-b são apresentadas imagens de MEV obtidas a partir da superfície do PEAD após processo de remoção (1 g/L de NP-Fe₃O₄@AC e tempo de 30 min). Nela é possível observar partículas de NP-Fe₃O₄@AC na superfície do MP. Nota-se que há uma variedade de tamanho dos NP-Fe₃O₄@AC, isto ocorreu porque estas partículas possuem tendências a aglomerar. Desta forma, as interações entre as partículas de NP-Fe₃O₄@AC e MPs investigados neste trabalho podem ser explicadas em termos dos mecanismos de preenchimento de poros, interação de van der Waals e ligações de hidrogênio. Quanto ao mecanismo de preenchimento de poros, as Figura 6.40a-b evidenciam que a superfície do material apresentou uma concentração de defeitos relativamente alta (poros, rugosidade e fendas). O mesmo comportamento também foi observado para PEBD e PP. Isto é um indicativo que o processo de remoção dos MPs pelo NP-Fe₃O₄@AC pode ser explicada por meio do mecanismo de

preenchimento de poros, além disso, com base na informações contidas no Apêndice C, ficou comprovado que o material que está aderido à superfície dos MPs é o NP-Fe₃O₄@AC. Também, a presença de poros nos NP-Fe₃O₄@AC (Figura 6.32) aumenta a área superficial disponível para interações, o que favorece a remoção destas partículas nos MPs. O mecanismo de interação de van der Waals também contribui com o processo de remoção dos MPs pelos NP-Fe₃O₄@AC. É sabido que polímeros alifáticos (como o PEAD, PEBD e PP) interagem com diferentes compostos por meio de forças de van der Waals devido à presença de grupos funcionais não específicos (Atugoda *et al.*, 2021). Basicamente, quando um composto polar (NP-Fe₃O₄@AC) se aproxima de um apolar (PEAD, PEBD e PP) pode ocorrer a formação de um momento dipolar espontâneo favorecendo a ligação entre o NP-Fe₃O₄@AC e os MPs (Hüffer & Hofmann, 2016; Xu *et al.*, 2018).

Já o mecanismo de ligações de hidrogênio tem origem no processamento dos MPs, uma vez que, o estresse mecânico aplicado (trituração no caso deste trabalho) favorece a criação de defeitos na superfície e, portanto, aumenta a concentração de grupos funcionais oxigenados tais como a carboxila e hidroxila (Liu *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2021). Estes grupos funcionais aumentam o caráter hidrofóbico dos MPs assim como a polaridade, carga e área superficial específica favorecendo a interação entre os MPs e o meio (Atugoda *et al.*, 2021; Campanale *et al.*, 2023).

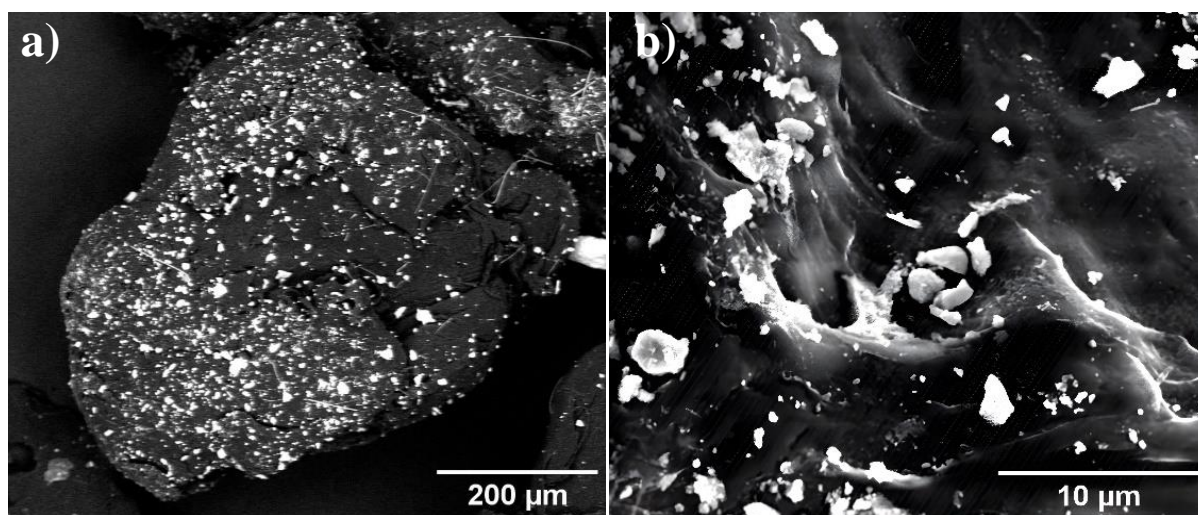


Figura 6.40- Micrografias MEV da morfologia superficial dos MPs após a remoção por NP-Fe₃O₄@AC: (a) escala macro e (b) escala micro.

6.4.5 Estudos de recuperação do NP-Fe₃O₄@AC

Um dos principais problemas da abordagem de remoção de poluentes por meio de materiais magnéticos, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, é a regeneração do

material usado e a sua reutilização. A regeneração pode reduzir consideravelmente a necessidade de substituição do material usado e os problemas relacionados ao seu descarte. Portanto, o efeito de remoção do NP-Fe₃O₄@AC foi avaliado por cinco experimentos de adsorção-dessorção. Como apresentado na Figura 6.41, a eficiência de remoção dos MPs diminuiu gradualmente de 83,3% para 69,9% após 3 ciclos, portanto, houve uma diminuição de aproximadamente 16,1%, e a capacidade de remoção dos MPs no quinto ciclo foi significativamente reduzida, com diminuição de aproximadamente 39,34% da porcentagem inicial de remoção. Isso pode ocorrer porque as partículas do NP-Fe₃O₄@AC foram oxidadas ao longo do processo de adsorção-dessorção e para contornar essa condição, faz se necessário um revestimento mais robusto.

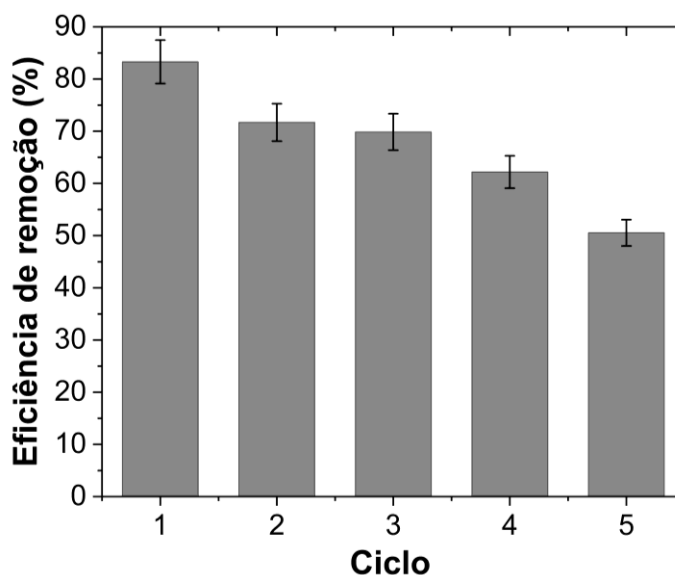


Figura 6.41- Ensaio de reuso do NP-Fe₃O₄@AC aplicado na remoção de PEAD, PEBD e PP.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este estudo demonstrou a viabilidade de produzir MPs de referência a partir de materiais comuns do cotidiano, como PEAD, PEBD, PVC, PP, PS e PET. A caracterização por FTIR-ATR revelou que esses MPs de referência mantiveram padrões de absorção característicos de cada polímero, facilitando sua identificação. Além disso, os protocolos de digestão química, caracterizado pela reação de Fenton, não comprometeram a identificação dos polímeros por FTIR-ATR. Entretanto, a resistência dos polímeros aos protocolos de oxidação variou com a temperatura, com o aumento da adsorção de carbonila observado em temperaturas mais altas. No entanto, os polímeros testados não mostraram alterações significativas em seu índice de carbonila após a aplicação dos protocolos, sugerindo uma resistência geral à oxidação nessas condições. Na etapa de separação por densidade, o uso de solução salina de cloreto de zinco mostrou-se eficaz na extração de MPs, especialmente para materiais mais densos, como PVC e PET.

Os resultados revelaram a presença significativa de MPs em diferentes estágios do sistema de tratamento da ETEB Norte, com destaques para a abundância de fibras, e plásticos novos, indicando uma possível origem na proximidade das estações de tratamento como lavanderias e em indústrias gráficas, respectivamente. O estudo também evidenciou a eficácia parcial das unidades de tratamento da referida ETE na remoção desses MPs, especialmente em relação às fibras. Além disso, a análise por FTIR-ATR confirmou a presença de vários tipos de polímeros, com o polietileno predominando nas amostras.

A identificação e a quantificação de MPs em diferentes estágios de tratamento de águas residuárias foi comprometida devido à presença de fibras têxteis, uma vez que a sua presença dificulta a distinção (natural ou sintética) e a análise das amostras. Complementarmente, a quantificação dos MPs no efluente final na estação de tratamento revelou uma concentração de 150 MPs/L com tamanho médio de 0,089 mm, o que sugere que a estação está sendo eficiente na retenção de partículas de tamanhos maiores. Embora os resultados tenham contribuído para uma compreensão mais profunda da presença e do comportamento dos MPs em ETEs, desafios persistem na quantificação precisa desses materiais, especialmente no que diz respeito à distinção entre fibras naturais e poliméricas.

No que se refere à capacidade de remoção de MPs de soluções aquosas usando NP-Fe₃O₄@AC, o nano-pó magnético funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@AC) foi sintetizado com sucesso. Experimentos de DRX confirmaram a presença predominante da fase magnetita e o caráter magnético foi confirmado qualitativamente. As imagens de MEV

apontaram que os NP-Fe₃O₄@AC apresentaram variados tamanhos de partículas com tendência a aglomeração das menores partículas. Os NP-Fe₃O₄@AC demonstraram ser eficientes em remover partículas de MPs (PEAD, PEBD e PP) a partir de soluções aquosas, uma vez que, 1 gL⁻¹ de NP-Fe₃O₄@AC remove > 80% de MPs à temperatura ambiente e pH 6. As conclusões obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, MEV e potencial zeta, auxiliados por fundamentações teóricas, definiram que os mecanismos ligações de hidrogênio na superfície, preenchimento de poros e forças de van der Waals foram predominantes no sequestro de MPs por NP-Fe₃O₄@AC. Os testes de reuso indicaram NP-Fe₃O₄@AC ainda removem > 50% de MPs após 5 ciclos de remoção. Portanto, os NP-Fe₃O₄@AC poderiam ter uma viabilidade como material eficiente remover MPs na recuperação de ambientes aquáticos e no tratamento de águas residuárias.

O presente trabalho abre perspectivas para investigações que compreendem futuros estudos visando o isolamento e a distinção entre as fibras naturais e poliméricas, menores volumes de amostragem, bem como o desenvolvimento de técnicas mais avançadas de quantificação e identificação de polímeros em menor escala. Adicionalmente, testes de remoção em MPs de forma isolada, assim como a síntese de outras variações de revestimento superficial dos nano-pós, como, por exemplo, com Lisina e Arginina, também devem ser investigados. Ademais, análises complementares de magnetização e microscopia eletrônica de transmissão (MET) devem ser realizadas para uma melhor compressão do NP-Fe₃O₄@AC. Complementarmente, a faixa de tamanho do NP-Fe₃O₄@AC deve ser controlada visando uma maior eficiência de remoção para novos testes.

Por fim, é crucial realizar a avaliação da toxicidade do NP-Fe₃O₄@AC para prevenir potenciais problemas de poluição secundária, além de conduzir testes utilizando efluentes de ETEs e ensaios em escala piloto do NP-Fe₃O₄@AC visando a remoção de MPs.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico - Perfil 2020.
- Ainali, N. M., Kalaronis, D., Kontogiannis, A., Evgenidou, E., Kyzas, G. Z., Yang, X., ... & Lambropoulou, D. A. (2021). Microplastics in the environment: Sampling, pretreatment, analysis and occurrence based on current and newly-exploited chromatographic approaches. *Science of The Total Environment*, 794, 148725.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- Ali, I., Ding, T., Peng, C., Naz, I., Sun, H., Li, J., & Liu, J. (2021). Micro-and nanoplastics in wastewater treatment plants: occurrence, removal, fate, impacts and remediation technologies—a critical review. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130205.
- Alimi, OS, Farner Budarz, J., Hernandez, LM, & Tufenkji, N. (2018). Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition and improved transport of contaminants. *Environmental Science and Technology*, 52 (4), 1704-1724.
- Almond, J., Sugumaar, P., Wenzel, MN, Hill, G., & Wallis, C. (2020). Determinação do índice de carbonila de polietileno e polipropileno utilizando metodologia de área especificada sob banda com espectroscopia ATR-FTIR. *e-Polímeros*, 20 (1), 369-381.
- Altafin, I.G., Mattos, S.P., Cavalcanti, C.G.B. e Estuqui, V.R. (1995). “Paranoá lake – limnology and recovery program.” In: Tundisi, J.G., Bicudo, C.E.M. e Tundisi, T.M., (eds.) *Limnology in Brazil*, ABC/SBL, Rio de Janeiro.
- Alvim, C. B., Mendoza-Roca, J. A., & Bes-Piá, A. (2020). Wastewater treatment plant as microplastics release source—quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management*, 255, 109739.
- Andrady, A. L. (2011a). Microplastics in the marine environment. *Marine pollution bulletin*, 62(8), 1596-1605.
- Andrady, A. L. (2015b). *Plastics and environmental sustainability*. John Wiley & Sons.
- Andreoli, C.V., Von Sperling, M., Fernandes, F. (2001). Princípios do Tratamento Biológico de águas residuárias.V.6. Lodo de Esgotos. Tratamento e Disposição Final. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. 484 p.
- Araujo, C. F., Nolasco, M. M., Ribeiro, A. M., & Ribeiro-Claro, P. J. (2018). Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water research*, 142, 426-440.
- Arefi, M., Kazemi Miraki, M., Mostafalu, R., Satari, M., & Heydari, A. (2019). Citric acid stabilized on the surface of magnetic nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for transamidation of carboxamides, phthalimide, urea and thiourea with amines under neat conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16, 393-400.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- Atugoda, T., Vithanage, M., Wijsekara, H., Bolan, N., Sarmah, A. K., Bank, M. S., ... & Ok, Y. S. (2021). Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environment International*, 149, 106367.

- Badola, N., Bahuguna, A., Sasson, Y., & Chauhan, J. S. (2022). Microplastics removal strategies: A step toward finding the solution. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 16, 1-18.
- Balakit, A. A., Ahmed, A., El-Hiti, G. A., Smith, K., & Yousif, E. (2015). Synthesis of new thiophene derivatives and their use as photostabilizers for rigid poly (vinyl chloride). *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- Barboza, L. G. A., Lopes, C., Oliveira, P., Bessa, F., Otero, V., Henriques, B., ... & Guilhermino, L. (2020). Microplastics in wild fish from North East Atlantic Ocean and its potential for causing neurotoxic effects, lipid oxidative damage, and human health risks associated with ingestion exposure. *Science of the Total Environment*, 717, 134625.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 128-134.
- Bilgin, Murat; YURTSEVER, Meral; KARADAGLI, Fatih. (2020). Microplastic removal by aerated grit chambers versus settling tanks of a municipal wastewater treatment plant. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101604.
- Blair, R. M., Waldron, S., & Gauchotte-Lindsay, C. (2019). Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. *Water Research*, 163, 114909.
- Brander, S. M., Renick, V. C., Foley, M. M., Steele, C., Woo, M., Lusher, A., ... & Rochman, C. (2020). EXPRESS: sampling and QA/QC: a guide for scientists investigating the occurrence of microplastics across matrices. *Applied Spectroscopy*
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 375, de 29 de agosto de 2006.
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. (2011b). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental science & technology*, 45(21), 9175-9179.
- Browne, M. A., Galloway, T., & Thompson, R. (2007a). Microplastic--an emerging contaminant of potential concern?. *Integrated environmental assessment and Management*, 3(4), 559-561.
- Campanale, C., Galafassi, S., Savino, I., Massarelli, C., Ancona, V., Volta, P., & Uricchio, V. F. (2022). Microplastics pollution in the terrestrial environments: Poorly known diffuse sources and implications for plants. *Science of the Total Environment*, 805, 150431.
- Campanale, C., Savino, I., Massarelli, C., & Uricchio, V. F. (2023). Fourier transform infrared spectroscopy to assess the degree of alteration of artificially aged and environmentally weathered microplastics. *Polymers*, 15(4), 911.
- Carr, S. A., Liu, J., & Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water research*, 91, 174-182.
- Catarino, A. I., Thompson, R., Sanderson, W., & Henry, T. B. (2017). Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. *Environmental toxicology and chemistry*, 36(4), 947-951.

- Chagnon, C., Thiel, M., Antunes, J., Ferreira, JL, Sobral, P., & Ory, NC (2018). Ingestão de plástico e transferência trófica entre o peixe voador da Ilha de Páscoa (*Cheilopogon rapanouiensis*) e o atum albacora (*Thunnus albacares*) de Rapa Nui (Ilha de Páscoa). *Poluição Ambiental*, 243, 127-133.
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., De la Roja, J. M., & Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395, 2081-2096.
- Cieślik, B. M., Namieśnik, J., & Konieczka, P. (2015). Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 90, 1-15.
- Cole, M., Webb, H., Lindeque, P. K., Fileman, E. S., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2014). Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific reports*, 4(1), 1-8.
- Collivignarelli, MC, Carnevale Miino, M., Caccamo, FM, & Milanese, C. (2021). Microplastics in sewage sludge: a known, but underestimated, path in wastewater treatment plants. *Sustainability*, 13 (22), 12591.
- Conley, K., Clum, A., Deepe, J., Lane, H., & Beckingham, B. (2019). Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year. *Water research X*, 3, 100030.
- Cooper, D. A., & Corcoran, P. L. (2010). Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine pollution bulletin*, 60(5), 650-654.
- Courtene-Jones, W., Quinn, B., Murphy, F., Gary, S. F., & Narayanaswamy, B. E. (2017). Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. *Analytical Methods*, 9(9), 1437-1445.
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). Microplastic pollutants. *Elsevier Limited*.
- Diretrizes GESAMP (2019) for the monitoring and evaluation of plastic waste and microplastics in the ocean (eds Kershaw PJ, Turra A. e Galgani F.), Londres, Reino Unido, *GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection*, 130pp. (Relatórios e Estudos GESAMP, nº 99).
- Distrito Federal. Conselho de Meio Ambiente do Distrito Federal. Resolução CONAM nº 3, de 18 de julho de 2006. Estabelece normas, padrões e procedimentos para distribuição e uso de lodo de esgoto na agricultura, reflorestamento, recuperação de áreas degradadas, processamento e pesquisa no Distrito Federal.
- Distrito Federal. Plano Distrital de Saneamento Básico e de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos, 2017.
- Ditsch, A., Laibinis, P. E., Wang, D. I., & Hatton, T. A. (2005). Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir*, 21(13), 6006-6018.
- Duis, K., Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), destination and effects. *Environ Sci Eur* 28, 2.
- Dyachenko, A., Mitchell, J., & Arsem, N. (2017). Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Analytical Methods*, 9(9), 1412-1418.

- Eckert, E. M., Di Cesare, A., Kettner, M. T., Arias-Andres, M., Fontaneto, D., Grossart, H. P., & Corno, G. (2018). Microplastics increase impact of treated wastewater on freshwater microbial community. *Environmental Pollution*, 234, 495-502.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) (2016). Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *Efsa Journal*, 14(6), e04501.
- El Hayany, B., Rumpel, C., Hafidi, M., & El Fels, L. (2022). Occurrence, analysis of microplastics in sewage sludge and their fate during composting: a literature review. *Journal of Environmental Management*, 317, 115364.
- Elert, AM, Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H., & Braun, U. (2017). Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them and why asking the right question before measurements is important? *Environmental Pollution*, 231, 1256-1264.
- Enfrin, M., Lee, J., Le-Clech, P., & Dumée, L. F. (2020). Kinetic and mechanistic aspects of ultrafiltration membrane fouling by nano-and microplastics. *Journal of Membrane Science*, 601, 117890.
- Enfrin, Marie; Dumée, Ludovic F.; LEE, Judy. (2019) Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – origin, impact and potential solutions. *Water Research*, v. 161, p. 621-638.
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., ... & Amato, S. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*, 77 (1-2), 177-182.
- Farrell, P., & Nelson, K. (2013). Transfer of trophic level from microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environmental pollution*, 177, 1-3.
- Fernández-González, V., Andrade-Garda, J. M., López-Mahía, P., & Muniategui-Lorenzo, S. (2021). Impact of weathering on the chemical identification of microplastics from usual packaging polymers in the marine environment. *Analytica chimica acta*, 1142, 179-188.
- Frias, JP, & Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine pollution bulletin*, 138, 145-147.
- Frias, JP., Filgueiras, A., Gago, J., Pedrotti, M. L., Suaria, G., Tirelli, V., ... & Gerdts, G. (2019). Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater. *Technical Report*.
- Gall, SC e Thompson, RC (2015). The impact of debris on marine life. *Marine Pollution Bulletin*, 92 (1-2), 170-179.
- Gies, E. A., LeNoble, J. L., Noël, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E. R., & Ross, P. S. (2018). Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine pollution bulletin*, 133, 553-561.
- Godoy, Lucia Camilo de. A Logística na Destinação do Lodo de Esgoto. Revista Científica On line – Tecnologia, Gestão e Humanismo. São Paulo, v.2, n.1, 2013.
- Graham, ER, e Thompson, JT (2009). Sea cucumbers (Echinodermata) that feed on deposits and suspensions ingest plastic fragments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 368 (1), 22-29.
- Grbic, J., Nguyen, B., Guo, E., You, J. B., Sinton, D., & Rochman, C. M. (2019). Magnetic extraction of microplastics from environmental samples. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(2), 68-72.

- Guilhermino, L., Vieira, LR, Ribeiro, D., Tavares, AS, Cardoso, V., Alves, A., & Almeida, JM (2018). Absorption and effects of the antimicrobial florfenicol, microplastics and their mixtures in the invasive freshwater bivalve *Corbicula fluminea*. *Science of the Total Environment*, 622, 1131-1142.
- Gündoğdu, S., Çevik, C., Güzel, E., & Kilercioğlu, S. (2018). Microplastics in municipal wastewater treatment plants in Turkey: a comparison of the influent and secondary effluent concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment*,
- Gupta, D. K., Choudhary, D., Vishwakarma, A., Mudgal, M., Srivastava, A. K., & Singh, A. (2022). Microplastics in freshwater environment: occurrence, analysis, impact, control measures and challenges. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-32.
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of hazardous materials*, 344, 179-199.
- Hale, R. C., Seeley, M. E., La Guardia, M. J., Mai, L., & Zeng, E. Y. (2020). A global perspective on microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(1), e2018JC014719.
- Hanvey, J. S., Lewis, P. J., Lavers, J. L., Crosbie, N. D., Pozo, K., & Clarke, B. O. (2017). A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 9(9), 1369-1383.
- Hartmann, NB, Huffer, T., Thompson, RC, Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, AE, ... & Wagner, M. (2019). Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris.
- Hassan, N., Shahat, A., El-Didamony, A., El-Desouky, M. G., & El-Bindary, A. A. (2020). Mesoporous iron oxide nano spheres for capturing organic dyes from water sources. *Journal of Molecular Structure*, 1217, 128361.
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., & Lei, L. (2018a). Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 109, 163-172.
- He, D., Zhang, X., & Hu, J. (2021b). Methods for separating microplastics from complex solid matrices: Comparative analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124640.
- He, P., Chen, L., Shao, L., Zhang, H., & Lü, F. (2019). Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate. *Water research*, 159, 38-45.
- Heo, Y., Lee, E. H., & Lee, S. W. (2022). Adsorptive removal of micron-sized polystyrene particles using magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemosphere*, 307, 135672.
- Hermesen, E., Mintenig, SM, Besseling, E., & Koelmans, AA (2018). Quality criteria for microplastic analysis in biota samples: a critical review. *Environmental Science and Technology*, 52 (18), 10230-10240.
- Hernández-Hernández, AA, Aguirre-Álvarez, G., Cariño-Cortés, R. et al. Iron oxide nanoparticles: synthesis, functionalization and applications in the diagnosis and treatment of cancer. *Chemistry*. 74 , 3809–3824 (2020).

- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental science & technology*, 46(6), 3060-3075.
- Hidayaturrehman, H., & Lee, TG (2019). A study on the characteristics of microplastic in South Korean wastewater: identification, quantification and fate of microplastics during the treatment process. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 696-702.
- Hirt, N., & Body-Malapel, M. (2020). Immunotoxicity and intestinal effects of nano-and microplastics: a review of the literature. *Particle and fibre toxicology*, 17, 1-22.
- Horton, AA, Svendsen, C., Williams, RJ, Spurgeon, DJ e Lahive, E. (2017). Grandes partículas microplásticas em sedimentos de afluentes do Rio Tâmbisa, Reino Unido – Abundância, fontes e métodos para quantificação eficaz. *Boletim de poluição marinha*, 114 (1), 218-226.
- Horton, Alice A., et al. (2017) Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the total environment*, 586, 127-141.
- Hu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018). The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Marine pollution bulletin*, 131, 191-196.
- Huang, W., Song, B., Liang, J., Niu, Q., Zeng, G., Shen, M., ... & Zhang, Y. (2021). Microplastics and associated contaminants in the aquatic environment: A review on their ecotoxicological effects, trophic transfer, and potential impacts to human health. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124187.
- Hüffer, T., & Hofmann, T. (2016). Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental pollution*, 214, 194-201.
- Hurley, R. R., Lusher, A. L., Olsen, M., & Nizzetto, L. (2018). Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environmental science & technology*, 52, 7409-7417.
- ISO/TR 21960:2020, Plastics — Environmental aspects — State of knowledge and methodologies (ISO/TR 21960:2020).
- Ivleva, NP, Wiesheu, AC, & Niessner, R. (2017). Microplastic in aquatic ecosystems. *Applied Chemistry International Edition*, 56 (7), 1720-1739.
- Jagadeesh, N., & Sundaram, B. (2021). A review of microplastics in wastewater, their persistence, interaction and fate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (6), 106846.
- Jiang, J., Wang, X., Ren, H., Cao, G., Xie, G., Xing, D., & Liu, B. (2020). Investigation and fate of microplastics in wastewater and sludge filter cake from a wastewater treatment plant in China. *Science of the Total Environment*, 746, 141378.
- Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez, V., Beers, K. L., Balazs, G. H., ... & Lynch, J. M. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine pollution bulletin*, 127, 704-716.
- Kalčíková, G., Alič, B., Skalar, T., Bundschuh, M., & Gotvajn, A. Ž. (2017). Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere*, 188, 25-31.

- Kang, P., Ji, B., Zhao, Y., & Wei, T. (2020). How can we trace microplastics in wastewater treatment plants: A review of the current knowledge on their analysis approaches. *Science of the Total Environment*, 745, 140943.
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K. J., & Voit, B. (2016). Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408, 8377-8391.
- Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C. K., Romano, N., Ho, Y. B., & Salamatnia, B. (2017). A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Science of the total environment*, 578, 485-494.
- Khan, S., Shah, Z. H., Riaz, S., Ahmad, N., Islam, S., Raza, M. A., & Naseem, S. (2020). Antimicrobial activity of citric acid functionalized iron oxide nanoparticles—Superparamagnetic effect. *Ceramics International*, 46(8), 10942-10951.
- Koelmans, AA, Kooi, M., Law, KL e Van Sebille, E. (2017a). All is not lost: getting a budget of plastic mass in the sea from top to bottom. *Environmental Research Letters*, 12 (11), 114028.
- Koelmans, AA., Nor, N. H. M., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S. M., & De France, J. (2019b). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water research*, 155, 410-422.
- Kong, S., Lv, X., Peng, D., & Chen, M. (2021). A new test method for biodegradability of plastics in sediment. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101217.
- Kouchakipour, S., Hosseinzadeh, M., Qaretapeh, M. Z., & Dashtian, K. (2024). Sustainable large-scale Fe₃O₄/carbon for enhanced polystyrene nanoplastics removal through magnetic adsorption coagulation. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104919.
- La Nasa, J., Biale, G., Fabbri, D., & Modugno, F. (2020). A review on challenges and developments of analytical pyrolysis and other thermoanalytical techniques for the quali-quantitative determination of microplastics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 149, 104841.
- Lai, L. S., Yeong, Y. F., Ani, N. C., Lau, K. K., & Shariff, A. M. (2014). Effect of synthesis parameters on the formation of zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) nanoparticles for CO₂ adsorption. *Particulate Science and Technology*, 32(5), 520-528.
- Lambert, S., Scherer, C., & Wagner, M. (2017). Ecotoxicity testing of microplastics: Considering the heterogeneity of physicochemical properties. *Integrated environmental assessment and management*, 13(3), 470-475.
- Lares, M., Ncibi, M. C., Sillanpää, M., & Sillanpää, M. (2018). Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water research*, 133, 236-246.
- Lear, G., Kingsbury, JM, Franchini, S., Gambarini, V., Maday, SDM, Wallbank, JA, ... & Pantos, O. (2021). Plastics and the microbiome: impact and solutions. *Environmental microbiome*, 16 (1), 1-19.
- Lee, K. W., Shim, W. J., Kwon, O. Y., & Kang, J. H. (2013). Size-dependent effects of micro polystyrene particles in the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Environmental science & technology*, 47(19), 11278-11283.

- Lei, L., Wu, S., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Fu, Z., ... & He, D. (2018). Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans*. *Science of the total environment*, 619, 1-8.
- Lenaker, P. L., Corsi, S. R., & Mason, S. A. (2020). Spatial distribution of microplastics in surficial benthic sediment of Lake Michigan and Lake Erie. *Environmental science & technology*, 55(1), 373-384.
- Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C. A., Mackenzie, D. M., & Nielsen, T. G. (2015). A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 82-91.
- Li, H., Wang, F., Li, J., Deng, S., & Zhang, S. (2021). Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation. *Chemosphere*, 264, 128556.
- Li, J., Chen, X., Yu, S., & Cui, M. (2023). Removal of pristine and aged microplastics from water by magnetic biochar: Adsorption and magnetization. *Science of The Total Environment*, 875, 162647.
- Li, J., Liu, H., & Chen, J. P. (2018). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water research*, 137, 362-374.
- Li, T., Yu, Z., Yang, T., Xu, G., Guan, Y., & Guo, C. (2021). Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles modified for COD removal in oil fields produced water and regeneration. *Technology and Environmental Innovation*, 23, 101630.
- Li, W., Liu, S., Huang, K., Qin, S., Liang, B., & Wang, J. (2023). Preparation of magnetic Janus microparticles for the rapid removal of microplastics from water. *Science of The Total Environment*, 903, 166627.
- Li, X., Chen, L., Ji, Y., Li, M., Dong, B., Qian, G., ... & Dai, X. (2020b). Effects of chemical pre-treatments on the extraction of microplastics in sewage sludge and their physicochemical characteristics. *Water Research*, 171, 115379.
- Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., & Zeng, E. Y. (2018a). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water research*, 142, 75-85.
- Liu, H., Wang, Z., Nghiem, L. D., Gao, L., Zamyadi, A., Zhang, Z., ... & Wang, Q. (2021). Solid-embedded microplastics from sewage sludge to agricultural soils: detection, occurrence, and impacts. *ACS ES&T Water*, 1(6), 1322-1333.
- Liu, P., Qian, L., Wang, H., Zhan, X., Lu, K., Gu, C., & Gao, S. (2019). New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes. *Environmental science & technology*, 53(7), 3579-3588.
- Liu, P., Zhan, X., Wu, X., Li, J., Wang, H., & Gao, S. (2020). Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. *Chemosphere*, 242, 125193.
- Liu, X., Yuan, W., Di, M., Li, Z., & Wang, J. (2019). Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chemical Engineering Journal*, 362, 176-182.
- Löder, M. G., & Gerdts, G. (2015). Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal. *Marine anthropogenic litter*, 201-227.

- Lofty, J., Muhawenimana, V., Wilson, C. A. M. E., & Ouro, P. (2022). Microplastics removal from a primary settler tank in a wastewater treatment plant and estimations of contamination onto European agricultural land via sewage sludge recycling. *Environmental Pollution*, 304, 119198.
- Long, Z., Pan, Z., Wang, W., Ren, J., Yu, X., Lin, L., ... & Jin, X. (2019). Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. *Water Research*, 155, 255-265.
- Lusher, A. L., Hernandez-Milian, G., O'Brien, J., Berrow, S., O'Connor, I., & Officer, R. (2015). Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: the True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. *Environmental pollution*, 199, 185-191.
- Lusher, A. L., Bråte, I. L. N., Munno, K., Hurley, R. R., & Welden, N. A. (2020). Is it or isn't it: the importance of visual classification in microplastic characterization. *Applied spectroscopy*, 74(9), 1139-1153.
- Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X., & Wu, W. M. (2019). Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *Journal of Cleaner Production*, 225, 579-586.
- Ma, B., Xue, W., Hu, C., Liu, H., Qu, J., & Li, L. (2019). Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 359, 159-167.
- Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., & Mayes, A. G. (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific reports*, 7(1), 44501.
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C. G., Della Torre, C., Parenti, C. C., ... & Regoli, F. (2019). The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of the total environment*, 652, 602-610.
- Mahon, A. M., O'Connell, B., Healy, M. G., O'Connor, I., Officer, R., Nash, R., & Morrison, L. (2017). Microplastics in sewage sludge: effects of treatment. *Environmental Science & Technology*, 51(2), 810-818.
- Mao, S., Gu, W., Bai, J., Dong, B., Huang, Q., Zhao, J., ... & Wang, J. (2020). Migration of heavy metal in electronic waste plastics during simulated recycling on a laboratory scale. *Chemosphere*, 245, 125645.
- Mári, Á., Bordós, G., Gergely, S., Büki, M., Háhn, J., Palotai, Z., ... & Szoboszlai, S. (2021). Validation of microplastic sample preparation method for freshwater samples. *Water Research*, 202, 117409.
- Martin, L. M. A., Sheng, J., Zimba, P. V., Zhu, L., Fadare, O. O., Haley, C., Wang, M., Phillips, T. D., Conkle, J., & Xu, W. (2022). Testing an Iron Oxide Nanoparticle-Based Method for Magnetic Separation of Nanoplastics and Microplastics from Water. *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, Page 2348, 12(14), 2348.
- Mason, S. A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., ... & Rogers, D. L. (2016). Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental pollution*, 218, 1045-1054.
- Masura, J., Baker, J. E., Foster, G. D., Arthur, C., & Herring, C. (2015). Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments.

- Mattsson, K., Ekstrand, E., Granberg, M., Hassellöv, M., & Magnusson, K. (2022). Comparison of pre-treatment methods and heavy density liquids to optimize microplastic extraction from natural marine sediments. *Scientific Reports*, 12(1), 15459.
- Michielssen, M. R., Michielssen, E. R., Ni, J., & Duhaime, M. B. (2016). Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(6), 1064-1073.
- Milojevic, N., & Cydzik-Kwiatkowska, A. (2021). Agricultural use of sewage sludge as a threat of microplastic (Mp) spread in the environment and the role of governance. *Energies*, 14(19), 6293.
- Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Löder, M. G., Primpke, S., & Gerdts, G. (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water research*, 108, 365-372.
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., & Quinn, B. (2016). Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environmental science & technology*, 50(11), 5800-5808.
- Napper, I. E. & Thompson, Richard C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine pollution bulletin*, 112(1-2), 39-45.
- Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine pollution bulletin*, 99(1-2), 178-185.
- Ngo, P. L., Pramanik, B. K., Shah, K., & Roychand, R. (2019). Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Pollution*, 255, 113326.
- Nigam, S., Barick, KC e Bahadur, D. (2011). Desenvolvimento de nanopartículas de Fe₃O₄ estabilizadas com citrato: conjugação e liberação de doxorubicina para aplicações terapêuticas. *Jornal de Magnetismo e Materiais Magnéticos*, 323 (2), 237-243.
- Niu, C., Song, X., Zhang, Y., Dai, L., Wei, J., Yue, T., & Song, Z. (2022). A rapid one-step process for the isolation of antibacterial peptides by silica-decorated Fe₃O₄ nanoparticles. *LWT*, 155, 112858.
- Pan, Z., Guo, H., Chen, H., Wang, S., Sun, X., Zou, Q., ... & Huang, J. (2019). Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of the Total Environment*, 650, 1913-1922.
- Pico, Y., & Barcelo, D. (2020). Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry in environmental analysis: Focus on organic matter and microplastics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115964.
- Pires, H. M., Mendes, L. C., Cestari, S. P., & Pita, V. J. R. R. (2015). Effect of weathering and accelerated photoaging on PET/PC (80/20 wt/wt%) melt extruded blend. *Materials Research*, 18, 763-768.
- Pramanik, B. K., Pramanik, S. K., & Monira, S. (2021). Understanding the fragmentation of microplastics into nano-plastics and removal of nano/microplastics from wastewater using membrane, air flotation and nano-ferrofluid processes. *Chemosphere*, 282, 131053.

- Prata, J. C. (2018a). Airborne microplastics: consequences to human health?. *Environmental pollution*, 234, 115-126.
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Girão, A. V., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019b). Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples. *Science of the total environment*, 686, 131-139.
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020c). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the total environment*, 702, 134455.
- Qiao, R., Deng, Y., Zhang, S., Wolosker, M. B., Zhu, Q., Ren, H., & Zhang, Y. (2019). Accumulation of different shapes of microplastics initiates intestinal injury and gut microbiota dysbiosis in the gut of zebrafish. *Chemosphere*, 236, 124334.
- Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., & Zhan, Z. (2016). Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 176, 102-109.
- Quinn, B., Murphy, F., & Ewins, C. (2017). Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods*, 9(9), 1491-1498.
- Răcuciu, M., Creangă, D. E., & Airinei, A. (2006). Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. *The European Physical Journal E*, 21, 117-121.
- Rahman, A., Sarkar, A., Yadav, O. P., Achari, G., & Slobodnik, J. (2021). Potential human health risks due to environmental exposure to nano-and microplastics and knowledge gaps: A scoping review. *Science of the Total Environment*, 757, 143872.
- Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senthirajah, K., Lundmark, A., Rogers, Z., ... & Palanisami, T. (2020). Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant. *Water research*, 173, 115549.
- Rocha-Santos, T., & Duarte, A. C. (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in analytical chemistry*, 65, 47-53.
- Rodrigues, M. O., Gonçalves, A. M. M., Gonçalves, F. J. M., Nogueira, H., Marques, J. C., & Abrantes, N. (2018). Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems. *Ecological Indicators*, 89, 488-495.
- Ross, P. S., & Morales-Caselles, C. (2015). Out of sight, but no longer out of mind: microplastics as a global pollutant. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 11(4), 721-722.
- Rummel, C. D., Jahnke, A., Gorokhova, E., Kühnel, D., & Schmitt-Jansen, M. (2017). Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. *Environmental science & technology letters*, 4(7), 258-267.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, NE (2015). Models of single-layer and multilayer adsorption isotherms for sorption in aqueous medium. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787-799.
- Saremi, F., Miroliaei, M. R., Nejad, M. S., & Sheibani, H. (2020). Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 114126.

- Schwaferts, C., Niessner, R., Elsner, M., & Ivleva, N. P. (2019). Methods for the analysis of submicrometer-and nanoplastic particles in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112, 52-65.
- Sen, SK, Paul, TC, Dutta, S., Hossain, MN, & Mia, MNH (2020). Perfil de pico de XRD e análise de propriedades ópticas de nanobastões de h-MoO₃ dopados com Ag sintetizados via método hidrotérmico. *Journal of Materials Science: Materiais em Eletrônica*, 31, 1768-1786.
- Seow, T. W., Lim, C. K., Nor, M. H. M., Mubarak, M. F. M., Lam, C. Y., Yahya, A., & Ibrahim, Z. (2016). Review on wastewater treatment technologies. *Int. J. Appl. Environ. Sci*, 11(1), 111-126.
- Shi, X., Zhang, X., Gao, W., Zhang, Y., & He, D. (2022). Removal of microplastics from water by magnetic nano-Fe₃O₄. *Science of The Total Environment*, 802, 149838.
- Shukla, S., Khan, R., & Daverey, A. (2021). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101924.
- Singh, D., Gautam, R. K., Kumar, R., Shukla, B. K., Shankar, V., & Krishna, V. (2014). Citric acid coated magnetic nanoparticles: synthesis, characterization and application in removal of Cd (II) ions from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 4, 233-241.
- Sobik-Szołtysek, J., & Wystalska, K. (2019). Coprocessing of sewage sludge in cement kiln. In *Industrial and Municipal Sludge* (pp. 361-381). *Butterworth-Heinemann*.
- Strungaru, S. A., Jijie, R., Nicoara, M., Plavan, G., & Faggio, C. (2019). Micro-(nano) plastics in freshwater ecosystems: abundance, toxicological impact and quantification methodology. *TrAC trends in analytical chemistry*, 110, 116-128.
- Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M. C., & Ni, B. J. (2019). Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water research*, 152, 21-37.
- Tagg, A. S., Harrison, J. P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E. L., Sinclair, C. J., & Ojeda, J. J. (2017). Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chemical Communications*, 53(2), 372-375.
- Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J. P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., & Vahala, R. (2015a). Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology*, 72(9), 1495-1504.
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., & Setälä, O. (2017b). Solutions to microplastic pollution—Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water research*, 123, 401-407.
- Tang, C, Chen, HI, Brimblecombe, P., & Lee, CL (2019). Morphology and chemical properties of degraded polypropylene pellets in simulated terrestrial and marine environments. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110626.
- Tang, N., Liu, X., & Xing, W. (2020). Microplastics in wastewater treatment plants of Wuhan, Central China: Abundance, removal, and potential source in household wastewater. *Science of the Total Environment*, 745, 141026.

- Tang, Y., Zhang, S., Su, Y., Wu, D., Zhao, Y., & Xie, B. (2021). Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126804.
- Tirkey, A., & Upadhyay, L. S. B. (2021). Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 170, 112604.
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. (2019). Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246-1256.
- Turan, N. B., Erkan, H. S., & Engin, G. O. (2021). Microplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, fate and identification. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 77-84.
- Urso, M., Ussia, M., Novotný, F., & Pumera, M. (2022). Trapping and detecting nanoplastics by MXene-derived oxide microrobots. *Nature Communications* 2022 13:1, 13(1), 1–14.
- Veerasingam, S., Ranjani, M., Venkatachalapathy, R., Bagaev, A., Mukhanov, V., Litvinyuk, D., & Vethamony, P. (2021). Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(22), 2681-2743.
- Velzeboer, I., Kwadijk, C. J. A. F., & Koelmans, A. A. (2014). Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environmental science & technology*, 48(9), 4869-4876.
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., ... & Reifferscheid, G. (2014). Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*, 26(1), 1-9.
- Wang, B., Liu, W., & Zhang, M. (2024b). Application of carbon-based adsorbents in the remediation of micro- and nanoplastics. *Journal of Environmental Management*, 349, 119522.
- Wang, H. P., Huang, X. H., Chen, J. N., Dong, M., Nie, C. Z., & Qin, L. (2023). Modified superhydrophobic magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for removal of microplastics in liquid foods. *Chemical Engineering Journal*, 476, 146562.
- Wang, J., & Guo, X. (2020b). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Wang, J., Wu, S., Suo, X. K., & Liao, H. (2019a). The processes for fabricating nanopowders. In *Advanced nanomaterials and coatings by thermal spray* (pp. 13-25). *Elsevier*.
- Wang, T., Wang, L., Chen, Q., Kalogerakis, N., Ji, R., & Ma, Y. (2020). Interactions between microplastics and organic pollutants: Effects on toxicity, bioaccumulation, degradation, and transport. *Science of The Total Environment*, 748, 142427.
- Wang, W., & Wang, J. (2018). Investigation of microplastics in aquatic environments: an overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, 195-202.
- Wu, M., Tang, W., Wu, S., Liu, H., & Yang, C. (2021). Fate and effects of microplastics in wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, 757, 143902.
- Wu, P., Cai, Z., Jin, H., & Tang, Y. (2019). Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics. *Science of the Total Environment*, 650, 671-678.

- Xiao, Y., De Araujo, C., Sze, CC e Stuckey, DC (2015). Measurement of toxicity in biological effluent treatment processes: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 15-29.
- Xing, X., Zhang, Y., Zhou, G., Zhang, Y., Yue, J., Wang, X., ... & Zhang, J. (2023). Mechanisms of polystyrene nanoplastics adsorption onto activated carbon modified by ZnCl₂. *Science of The Total Environment*, 876, 162763.
- Xiong, J., Liao, X., Zhu, J., An, Z., Yang, Q., Huang, Y., & Li, G. (2017). Mecanismo de intemperismo natural do polipropileno isotático sob diferentes climas externos na China. *Degradação e Estabilidade de Polímero*, 146, 212-222.
- Xu, X., Hou, Q., Xue, Y., Jian, Y., & Wang, L. (2018a). Pollution characteristics and fate of microfibers in the wastewater from textile dyeing wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 78(10), 2046-2054.
- Xu, X., Jian, Y., Xue, Y., Hou, Q., & Wang, L. (2019b). Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): occurrence and removal. *Chemosphere*, 235, 1089-1096.
- Yang, J., Song, K., Tu, C., Li, L., Feng, Y., Li, R., ... & Luo, Y. (2023). Distribution and weathering characteristics of microplastics in paddy soils following long-term mulching: a field study in Southwest China. *Science of The Total Environment*, 858, 159774.
- Yaseen, A., Assad, I., Sofi, MS, Hashmi, MZ, & Bhat, SU (2022). A global review of microplastics in wastewater treatment plants: understanding their occurrence, destination and impact. *Environmental Research*, 212, 113258
- Yin, L., Wen, X., Du, C., Jiang, J., Wu, L., Zhang, Y., ... & Gu, Q. (2020). Comparison of the abundance of microplastics between rural and urban areas: a case study from East Dongting Lake. *Chemosphere*, 244, 125486.
- Yu, Z., Peng, B., Liu, L. Y., Wong, C. S., & Zeng, E. Y. (2019). Development and validation of an efficient method for processing microplastics in biota samples. *Environmental toxicology and chemistry*, 38(7), 1400-1408.
- Zandieh, M., & Liu, J. (2022). Removal and Degradation of Microplastics Using the Magnetic and Nanozyme Activities of Bare Iron Oxide Nanoaggregates. *Angewandte Chemie*, 134(47), e202212013.
- Zarus, G. M., Muianga, C., Hunter, C. M., & Pappas, R. S. (2021). A review of data for quantifying human exposures to micro and nanoplastics and potential health risks. *Science of the Total Environment*, 756, 144010.
- Zhang, K., Hamidian, A. H., Tubić, A., Zhang, Y., Fang, J. K., Wu, C., & Lam, P. K. (2021). Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environmental Pollution*, 274, 116554.
- Zhang, Y., Duan, J., Liu, R., Petropoulos, E., Feng, Y., Xue, L., & He, S. (2024). Efficient magnetic capture of PE microplastic from water by PEG modified Fe₃O₄ nanoparticles: Performance, kinetics, isotherms and influence factors. *Journal of Environmental Sciences*, 147, 677-687.
- Zhang, Y., Jiang, H., Bian, K., Wang, H., & Wang, C. (2021). A critical review of control and removal strategies for microplastics from aquatic environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105463.
- Zhang, Z., & Chen, Y. (2020). Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: a review. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122955.

- Zhao, H., Huang, X., Wang, L., Zhao, X., Yan, F., Yang, Y., ... & Ji, P. (2022). Removal of polystyrene nanoplastics from aqueous solutions using a novel magnetic material: Adsorbability, mechanism, and reusability. *Chemical Engineering Journal*, 430, 133122.
- Ziajahromi, S., Neale, PA, Rintoul, L., & Leusch, FD (2017). Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: developing a new approach to sampling wastewater-based microplastics. *Water research*, 112, 93-99.

APÊNDICE A- Volume de efluente e lodo amostrados ao longo do período.

Nível de tratamento	Volume amostrado (L)	Vazão (L/s)	Data
Bruto	15	750	10/01/2024
	10	564	23/01/2024
	10	533	14/02/2024
Preliminar	20	579	07/11/2023
	20	464	24/11/2023
	15	713	19/12/2023
	15	750	10/01/2024
	20	564	23/01/2024
	20	533	14/02/2024
	40	579	07/11/2023
Primário	40	464	24/11/2023
	40	713	19/12/2023
	40	750	10/01/2024
	40	564	23/01/2024
	40	533	14/02/2024
	60	579	07/11/2023
	40	464	23/11/2023
Secundário	40	713	19/12/2023
	40	750	10/01/2024
	40	564	23/01/2024
	40	533	14/02/2024
	60	579	07/11/2023
	60	464	23/11/2023
	60	713	19/12/2023
Terciário	60	750	10/01/2024
	60	564	23/01/2024
	60	533	14/02/2024
	0,6	579	07/11/2023
	0,6	464	24/11/2023
	0,6	713	19/12/2023
	Lodo Primário		

	0,6	750	10/01/2024
	0,6	564	23/01/2024
	0,6	533	14/02/2024
Lodo Secundário	0,6	579	07/11/2023
	0,6	464	23/11/2023
	0,6	713	19/12/2023
	0,6	750	10/01/2024
	0,6	564	23/01/2024
	0,6	533	14/02/2024
	0,6	579	07/11/2023
Lodo Terciário	0,6	464	23/11/2023
	0,6	713	19/12/2023
	0,6	750	10/01/2024
	0,6	564	23/01/2024
	0,6	533	14/02/2024
	0,6	579	07/11/2023
Lodo Final	Em manutenção		23/11/2023
	0,6	713	19/12/2023
	0,6	750	10/01/2024
	0,6	564	23/01/2024
	0,6	533	14/02/2024

APÊNDICE B- Dissolução do NP-Fe₃O₄@AC faixa de pH elevado.



Figura B.0.1-dissolução do NP-Fe₃O₄@AC em pH 8 e 10

APÊNDICE C- Composição do material aderido à superfície dos MPs.

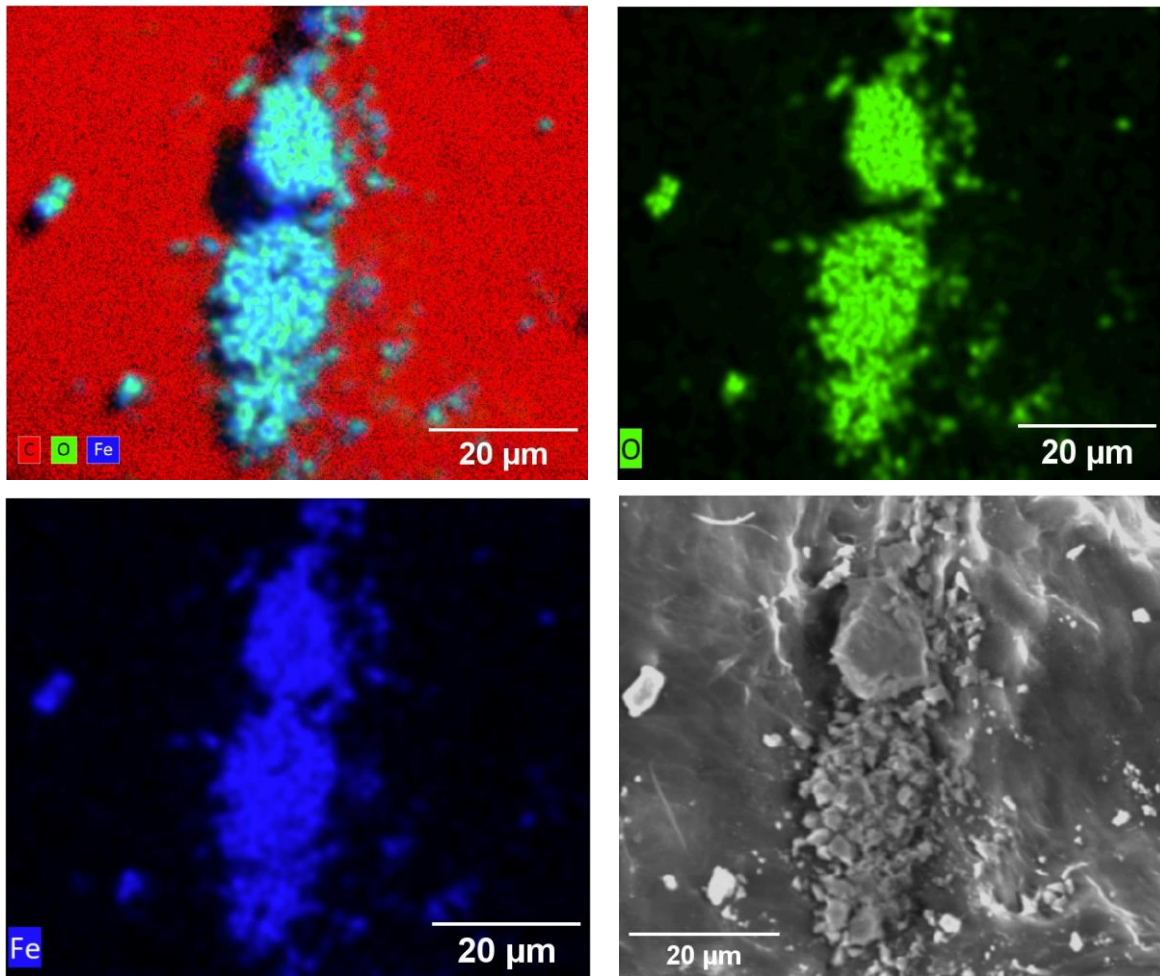


Figura C.0.1- Comprovação do NP-Fe₃O₄@AC aderido à superfície dos MPs.