



GABRIEL FERREIRA RUELA

**DESEMPENHO DE DIFERENTES METODOLOGIAS
UTILIZADAS PARA EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE
MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO EM MATRIZ DE
SOLO E SEDIMENTOS**

**LAVRAS-MG
2023**

GABRIEL FERREIRA RUELA

**DESEMPENHO DE DIFERENTES METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA
EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO
EM MATRIZ DE SOLO E SEDIMENTOS**

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração materiais e meio ambiente, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto
Orientador

Prof. Dr. Leonardo Pratavieira Deo
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Ruela, Gabriel Ferreira.

Desempenho de diferentes metodologias utilizadas para
extração e quantificação de microplásticos de poliestireno em
matriz de solo e sedimentos / Gabriel Ferreira Ruela. - 2022.
78 p.

Orientador(a): Alfredo Rodrigues de Sena Neto.

Coorientador(a): Leonardo Pratavieira Deo.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Microplástico. 2. Metodologias. 3. Polímeros. I. Neto,
Alfredo Rodrigues de Sena. II. Deo, Leonardo Pratavieira. III.
Título.

GABRIEL FERREIRA RUELA

**DESEMPENHO DE DIFERENTES METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA
EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO
EM MATRIZ DE SOLO E SEDIMENTOS**

**PERFORMANCE OF DIFFERENT METHODOLOGIES USED FOR EXTRACTION
AND QUANTIFICATION OF POLYSTYRENE MICROPLASTICS IN SOIL AND
SEDIMENT MATRIX**

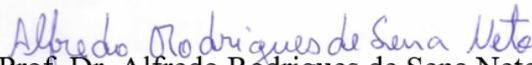
Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração materiais e meio ambiente, para obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 15 de dezembro de 2022

Profa. Dra. Camila Silva Franco

UFLA

Prof. Dr. Amélia Severino Ferreira e Santos - UFPB


Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto
Orientador

Prof. Dr. Leonardo Pratavieira Deo
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por sempre conceder sabedoria, saúde e forças para me manter perseverante e firme em todos os momentos.

À Universidade Federal de Lavras, principalmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela oportunidade e por me ajudarem no meu crescimento profissional. Um agradecimento especial ao meu orientador, professor Alfredo, por todo o apoio nesses anos, pela paciência, o que foi indispensável para conclusão deste trabalho, compartilhando seu tempo, seu conhecimento e por ser um exímio profissional. Ao meu coorientador, professor Leonardo, pelas contribuições neste trabalho. À técnica de laboratório Juliana, pela ajuda e ensinamentos nas atividades laboratoriais. Ao professor Júlio do departamento de física da UFLA e ao departamento de física da Universidade Federal de Alfenas, principalmente ao discente Vinicius, pela ajuda na leitura dos espectros Raman.

Aos amigos do PPGEAMB Beatriz, Heriberto, Luísa, Jaqueline, Mateus, Juliano e Tarcísio, pela amizade, companheirismo, ajuda, pelos perrengues e bons momentos vividos. Aos rapazes da República Destelados, a Madalena e ao meu tio Ronaldo, por me acolherem durante o período do mestrado.

Aos meus pais Neiva e Welington, que nunca mediram esforços para que eu pudesse continuar meus estudos, por todo amor e compreensão, apoio e confiança. Aos meus irmãos Leandro e Sâmea, por estarem sempre do meu lado, torcendo pelas minhas conquistas. Ao meu primo Diogo e tia Chica, pelas correções e traduções dos textos. Aos meus sócios Andrei e Wildson, pela paciência, companheirismo e compreensão que tiveram esses anos. As minhas amigas Pâmela, Jéssica, Rejiane e Paloma que tem me suportado durante muitos anos, mas que sempre estão dispostas a me ajudar. E agradeço a meus avós Magnólia, Vitória e Boanerges e à minha irmã Fabiene, que mesmo não estando mais presentes, sei que estão felizes e torcendo pelas minhas conquistas.

A todos vocês, meu muito obrigado!!

RESUMO

Microplásticos (MP) são detritos poliméricos (<5mm) que se tornaram onipresentes no meio ambiente. Diferentes metodologias têm sido aplicadas para a extração de MP, contudo, ainda não houve a padronização dos métodos propostos. As metodologias são compostas por coleta, extração por densidade (SPD), degradação da matéria orgânica (DMO), filtração e identificação. Neste estudo, o poliestireno expandido (EPS) foi selecionado para a aplicação de quatro metodologias comumente utilizadas na etapa SPD (H_2O , $NaCl$, NaI e $ZnCl_2$) e quatro métodos na etapa DMO (HNO_3 , H_2O_2 , KOH e $K_2Cr_2O_7$). Para validar a metodologia ideal, amostras de MP e sólidos foram submetidos aos tratamentos supracitados. Inicialmente, os tratamentos foram avaliados individualmente, onde foi verificado a eficiência de extração de MP e as modificações morfológicas do polímero. Posteriormente, os tratamentos selecionados da etapa SPD foram combinados com os tratamentos DMO. Na primeira fase, somente o tratamento D4 ($K_2Cr_2O_7$) foi excluído, pois alterou as dimensões dos polímeros e não obteve taxas de extração de MP aceitáveis (>95%). Na segunda fase, doze combinações foram avaliadas, sendo que a combinação entre $KOH + NaI$ proporcionou a maior taxa de extração de MP (98,84%), inibiu aproximadamente 99% da flotação dos sólidos presentes nas amostras e não degradou o polímero. Por outro lado, as combinações entre $NaI + HNO_3$ e $ZnCl_2 + KOH$, devem ser evitados, pois a reação entre os tratamentos gera subprodutos que reduzem a eficiência de extração.

Palavras-Chaves: Polímero. Solo. Degradação.

ABSTRACT

Microplastics (MP) are polymeric debris (<5mm) that have become ubiquitous in the environment. Different methodologies have been applied for MP extraction, however, the standardization of proposed methods has not yet been achieved. The methodologies consist of collection, density extraction (SPD), organic matter degradation (DMO), filtration, and identification. In this study, expanded polystyrene (EPS) was selected for the application of four commonly used methodologies in the SPD stage (H₂O, NaCl, NaI, and ZnCl₂) and four methods in the DMO stage (HNO₃, H₂O₂, KOH, and K₂Cr₂O₇). To validate the ideal methodology, MP and solid samples were subjected to the aforementioned treatments. Initially, the treatments were evaluated individually, where the efficiency of MP extraction and morphological modifications of the polymer were verified. Subsequently, the selected treatments from the SPD stage were combined with the DMO treatments. In the first phase, only treatment D4 (K₂Cr₂O₇) was excluded, as it altered the dimensions of the polymers and did not obtain acceptable MP extraction rates (>95%). In the second phase, twelve combinations were evaluated, and the combination of KOH + NaI provided the highest MP extraction rate (98.84%), inhibited approximately 99% of the flotation of solids present in the samples, and did not degrade the polymer. On the other hand, combinations of NaI + HNO₃ and ZnCl₂ + KOH should be avoided, as the reaction between treatments generates by-products that reduce the extraction efficiency.

Keywords: Polymer. Soil. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

PARTE 1

Figura 1 - Esquema representativo da reação de fotodegradação das cadeias poliméricas do poliestireno	19
Figura 2 - Soluções utilizadas para a extração de MP por meio da densidade.....	26
Figura 3 - Distribuição das metodologias de extração por densidade em diferentes tipos de amostras	27
Figura 4 - Principais métodos utilizados na etapa de degradação da matéria orgânica.....	28
Figura 5 - Distribuição dos métodos degradativos de acordo com os tipos de amostras	29

PARTE 2

Figura 1 – A) Embalagens utilizadas, B) Moagem das embalagens	45
Figura 2 – Fluxograma para a seleção dos tratamentos mais eficientes	47
Figura 3 – Mensuração do microplástico	50
Figura 4 – Esquema metodológico para a extração de MP	51
Figura 5 – Filtração após a separação por densidade	54
Figura 6 - Material extraído após a filtração: A) D1 (HNO ₃); B) D2 (H ₂ O ₂) C) D3 (KOH) e D) D4 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	56
Figura 7 - Tonalidade das amostras após a adição dos reagentes, A) Amostras MP e B) amostras CMP	57
Figura 8 - Reação exotérmica na amostra do tratamento D2	58
Figura 9 - Taxa de redução nas dimensões dos MPs.....	60
Figura 10 - A) Determinação dos picos do EPS S/T no raman e B) Resultado da estrutura do EPS após cada tratamento	61
Figura 11 - Taxas de extração das amostras MP após os tratamentos.....	63
Figura 12 - A) sedimentação do EPS sob o tratamento C1, B) opacidade da amostra após o tratamento C7, C) Formação de um precipitado denso após a mistura do tratamento C12.....	64
Figura 13 - Cristalização dos reagentes contidos no tratamento C7.....	64
Figura 14 - Resultado da extração de MP e sólidos após a aplicação das 12 combinações nas amostras a) SMP e b) CMP	66
Figura 15 - Comportamento do MP sob o tratamento C3	66

LISTA DE TABELAS

PARTE 1

Tabela 1 – Efeitos do MP nas propriedades físico-químicas e biológicas do solo (Continuação)	22
---	----

PARTE 2

Tabela 1 - Quantidade de material utilizado em cada amostra.....	46
Tabela 2 – Resumo dos métodos de degradação da matéria orgânica.....	47
Tabela 3 - Soluções aplicadas para a extração de MP	49
Tabela 4 - Eficiência dos tratamentos após a extração por densidade.....	53
Tabela 5 - Extração da matéria orgânica e/ou do MP por meio dos quatro protocolos de digestão testados	56
Tabela 6 - Combinações entre os tratamentos	62
Tabela 7 – Eficácia dos tratamentos após a primeira extração por densidade	62

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	12
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Resíduos sólidos	15
3.2 Polímeros	16
3.2.1 Poliestireno (PS)	17
3.3 Microplásticos	18
3.4 Poluição microplástica no solo	21
3.5 Metodologias empregadas na extração e caracterização de microplásticos	25
3.5.1 Coleta e peneiramento	25
3.5.2 Separação por densidade	26
3.5.3 Degradação da matéria orgânica	28
4 CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	33
SEGUNDA PARTE	42
ARTIGO: Desempenho de diferentes metodologias utilizadas para extração e quantificação de microplásticos de poliestireno em matriz de solo e sedimentos	42
RESUMO	42
ABSTRACT	43
1 INTRODUÇÃO	44
2 MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1 Amostras de microplástico	45
2.2 Amostras de sólidos	46
2.3 Preparação das amostras	46
2.4 Fase I: Exclusão de metodologias não adequadas	46
2.4.1 Digestão da matéria orgânica	47
2.4.1.1 Tratamento D1: Ácido nítrico (HNO₃)	48
2.4.1.2 Tratamento D2: Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	48
2.4.1.3 Tratamento D3: Hidróxido de potássio (KOH)	48
2.4.1.4 Tratamento D4: Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇)	48

2.4.2	Extração por densidade	49
2.4.3	Filtração	49
2.4.4	Taxa de extração.....	49
2.4.5	Análise morfológica do MP	50
2.4.5.1	Microscopia ótica.....	50
2.4.5.2	Espectroscopia Raman.....	51
2.5	Fase II: Determinação da metodologia ideal para a extração de MP.....	51
2.6	Análise estatística	51
2.7	Prevenção de contaminação	52
3.1.	Separação por densidade	52
3.2.	Avaliações dos tratamentos para a digestão do material biogênico	55
3.3.	Seleção da metodologia mais eficiente	61
4.	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	68
	TERCEIRA PARTE	73
	RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	73
	APÊNDICE A – Granulometria do solo.....	74
	APÊNDICE B - Partículas de EPS antes e após o tratamento D1, D2, D3 e D4.....	75
	APÊNDICE C – Situação dos filtros após os tratamentos.....	76

APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

- (i) A primeira parte apresenta uma introdução, os objetivos e a revisão bibliográfica sobre o assunto.
- (ii) Segunda parte apresenta o artigo intitulado “avaliação de diferentes metodologias utilizadas para extração de microplásticos em matrizes de solo e sedimentos”.
- (iii) A terceira parte apresenta as sugestões para futuros trabalhos.

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros tornaram-se essenciais à população, pois possibilitaram o surgimento de materiais com propriedades úteis a baixo custo. Somente em 2021, 390,7 milhões de toneladas foram produzidas mundialmente (PLASTIC EUROPE, 2021). De acordo com Hong et al. (2021), a produção global cumulativa de plástico atingiu 8 gigatoneladas (Gt). Entretanto, há precariedade na disposição dos resíduos poliméricos, pois 79% de todo resíduo produzido é descartado diretamente no meio ambiente ou em aterros, enquanto somente 9% é destinado à reciclagem e 11% é direcionado à incineração (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). A baixa degradabilidade dos polímeros faz com que os materiais poliméricos persistam no ambiente por centenas de anos.

Apesar de sua natureza durável, os resíduos plásticos descartados no ecossistema sofrem modificações estruturais por meio do intemperismo, tornando o material suscetível à degradação e fragmentação (ANDRADY, 2011). Dentre esses fragmentos, destacam-se as partículas com dimensões menores que 5 mm, denominadas microplásticos (MPs) (THOMPSON et al., 2004). Como consequência, a fragmentação aumenta a quantidade, densidade e concentração de MPs em todos os ambientes, afetando os nichos ecológicos (KAUR et al., 2022).

A distribuição desses poluentes é causada principalmente pelo descarte indiscriminado de plástico no ambiente. Além disso, os MPs podem ser carregados pelas massas de ar (ABBASI et al., 2023), correntes oceânicas (LI et al., 2022a) e precipitação atmosférica (ABBASI; TURNER, 2021), atingindo regiões remotas do planeta (KELLY et al., 2020; WANG et al., 2021). Como resultado, os MPs tornaram-se onipresentes.

A abundância de MP gera a modificação de diversos ecossistemas, afetando a estrutura do solo (GOOREN; YANG; GEISSEN, 2020), espécies vegetais (DONG et al., 2022; JIA et al., 2022) e microrganismos (MENG et al., 2022). Na fauna, este poluente está sendo associado aos distúrbios alimentares, inibição da reprodução e desenvolvimento de diversas espécies (LWANGA et al., 2017a). Os MPs podem se tornar vetores de contaminantes devido à sua capacidade em adsorver poluentes orgânicos e metais pesados (LI et al., 2022b). Além disso, os aditivos presentes nos polímeros podem ser lixiviados nos organismos dos seres vivos, aumentando sua periculosidade (WANG et al., 2022). À medida que esses MPs contaminados

são ingeridos, há a transferência destes poluentes para o organismo do animal, que podem ser bioacumulados ao longo da cadeia alimentar (LWANGA et al., 2017b).

Diante disso, houve um crescimento exponencial de estudos relacionados à elaboração de metodologias eficazes para a extração, caracterização e quantificação de MPs. Entretanto, os métodos que descrevem a extração e identificação de MPs de amostras ambientais são variáveis, dificultando as comparações entre estudos. Atualmente, a maioria das metodologias são divididas em coleta, separação por densidade, digestão da matéria orgânica, filtração e identificação (TIRKEY; UPADHYAY, 2021). Dentro de cada divisão há uma gama de processos distintos, por exemplo, a introdução de soluções hipersalinas (ABELOUAH et al., 2022), óleos (CONSTANT; BILLON; ALARY, 2021), centrifugação (JAAFAR et al., 2020) ou elutriação (D'HONT et al., 2021) são comumente empregados nas amostras para a extração do MP. Ainda, a utilização de alguns reagentes tendem a degradar o polímero, resultando na subestimação ou superestimação dos resultados (DEHAUT et al., 2016). Além disso, muitos estudos não relatam com exatidão a execução dos procedimentos metodológicos e divergem nas unidades de medidas.

Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo replicar as metodologias mais utilizadas para a extração de MP para quantidades conhecidas de poliestireno expandido (EPS), a fim de avaliar a eficiência dos tratamentos selecionados. Além da eficiência, serão investigadas as possíveis modificações físicas e químicas do polímero após cada tratamento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

A pesquisa busca identificar as técnicas que proporcionam uma extração mais eficiente dos microplásticos, sem comprometer a integridade do material polimérico, permitindo uma caracterização precisa dos microplásticos presentes nas amostras ambientais.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficiência de recuperação de microplásticos de EPS por diferentes métodos de extração;
- Identificar alterações no EPS após cada método testado;
- Indicar a rota mais eficiente na separação dos microplásticos de EPS.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Resíduos sólidos

O gerenciamento dos resíduos sólidos compõe um papel crucial na preservação do ecossistema. No entanto, o aumento exponencial na produção de resíduos tem representado um desafio significativo. Conforme Kaza et al. (2018), a projeção da geração global de resíduos em 2050 será de 3,4 bilhões de toneladas.

Em resposta a esse cenário, muitos países têm estabelecido regulamentações para supervisionar e controlar os resíduos sólidos. A reciclagem emerge como um dos principais métodos para a destinação final dos resíduos sólidos, reduzindo o impacto ambiental e a exaustão de recursos (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009). Apesar de seus benefícios, a aplicação da reciclagem ainda é limitada. Geyer, Jambeck e Law, (2017) destacam que apenas 9% de todo material polimérico produzido mundialmente é reciclado.

No Brasil, a reciclagem tem apresentado crescimento nos últimos anos, especialmente no que diz respeito aos materiais compostos por alumínio, com taxas de recuperação superiores a 98,7% em 2020 (ABRALATAS, 2022). No entanto, os materiais poliméricos não obtiveram o mesmo sucesso, uma vez que, no mesmo período, apenas 18,6% desse material foi coletado e destinado à reciclagem (ABRELPE, 2021).

A incineração é de fato um mecanismo utilizado no gerenciamento de resíduos, abrangendo aproximadamente 11% de todo o material descartado mundialmente, sendo mais comum em países com alta renda e restrições de espaço (KAZA et. al, 2018). No entanto, a incineração pode liberar substâncias perigosas na atmosfera, especialmente quando polímeros como o policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno expandido (EPS) entram em combustão, gerando compostos prejudiciais à saúde humana (CHAUHAN et al., 2008; HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009).

Os aterros são responsáveis por receber a maior parte dos materiais descartados, representando 37% do lixo gerado no planeta (KAZA et al., 2018). No entanto, esses locais demandam grandes extensões de área e podem causar diversos danos ao ecossistema se mal administrados. Além disso, os aterros representam um método de armazenamento que pode acarretar problemas futuros, especialmente no caso de materiais poliméricos, que levam centenas de anos para se degradar completamente (BARNES et al., 2009).

Apesar dos avanços no tratamento de resíduos urbanos, uma grande parte dos países ainda destina os despejos sólidos diretamente ao meio ambiente. Estudos demonstram que 33%

dos resíduos são descartados em lixões a céu aberto ou diretamente no ecossistema, especialmente em países de baixa renda, onde o descarte inadequado pode chegar a 93% do lixo produzido (KAZA et al., 2018).

Os materiais poliméricos, em particular, destacam-se como um dos principais poluidores ambientais, sendo que a maior parte desses materiais não é biodegradável e pode levar centenas de anos para se degradar completamente (LANDIM et al., 2016). O descarte inadequado desses materiais pode resultar em sua dispersão por correntes de ar e chuvas, contaminando áreas com pouca ou nenhuma influência humana (ANDRADY, 2011).

3.2 Polímeros

Os polímeros, popularmente conhecidos como "plásticos", são macromoléculas formadas pela união de várias unidades de repetição (meros) por meio de ligações covalentes. Esse processo de formação de macromoléculas é chamado de polimerização (RAM, 1997).

Existem diferentes formas de classificar os materiais poliméricos, e uma das classificações mais comuns os divide em termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Os termoplásticos consistem em macromoléculas lineares ou ramificadas que podem ser moldadas por meio de ações térmicas sem perder suas propriedades. Alguns exemplos de termoplásticos incluem o polietileno (PE), o policloreto de vinila (PVC), o polipropileno (PP), o poli (tereftalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS) (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Por outro lado, os polímeros termorrígidos apresentam ligações cruzadas em suas moléculas, conferindo-lhes rigidez, alta resistência térmica e mecânica. Geralmente, os termorrígidos são mais resistentes do que os termoplásticos e possuem melhor estabilidade dimensional. No entanto, esses polímeros não podem ser remodelados por aquecimento, pois a alta demanda de energia necessária para a fusão destruiria as cadeias poliméricas. Exemplos de polímeros termorrígidos incluem a baquelite e as resinas epóxi. (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Os elastômeros são polímeros que exibem propriedades elásticas e flexíveis, retornando à sua geometria original após serem submetidos a grandes deformações, em temperatura ambiente. Esses materiais geralmente possuem cadeias flexíveis ligadas umas às outras, com uma baixa densidade de ligações cruzadas obtidas por meio da vulcanização. Esse processo confere aos elastômeros melhorias no módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência à degradação. Um exemplo de elastômero é o copolímero butadieno-estireno (SBR), amplamente utilizado na fabricação de pneus automotivos (MANO; MENDES, 1999).

Apesar das propriedades intrínsecas dos polímeros, muitas vezes é necessário modificar suas propriedades físico-químicas para atender a requisitos específicos. Para isso, aditivos são adicionados aos polímeros com o intuito de melhorar sua utilidade e ampliar suas aplicações. Esses aditivos podem melhorar a resistência, a flexibilidade, a ductilidade e a tenacidade dos polímeros, reduzir os efeitos da degradação, retardar a propagação do fogo em incêndios, adicionar cor aos materiais, entre outros requisitos (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Além dos aditivos, as blendas e os compósitos também são utilizados para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos. As blendas são obtidas pela mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja uma reação química intencional, e as interações entre as cadeias são do tipo intermoleculares (SPERLING, 2006). Por outro lado, os compósitos poliméricos são misturas constituídas por dois materiais de naturezas físicas e químicas diferentes, geralmente uma matriz polimérica e um material de reforço (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Devido ao baixo custo, facilidade de processamento e variedade de propriedades, os polímeros são amplamente utilizados em diversas aplicações (GONÇALVES, 2016). No entanto, a produção em larga escala de polímeros resulta em um grande volume de resíduos, uma vez que cerca de 90% dos materiais poliméricos são descartados após o primeiro uso, contribuindo para o acúmulo de lixo no meio ambiente (NATURE COMMUNICATIONS, 2018). Este é um desafio importante que a indústria de polímeros enfrenta, e a busca por soluções sustentáveis para o gerenciamento e reciclagem de resíduos poliméricos é uma prioridade crescente.

3.2.1 Poliestireno (PS)

O poliestireno (PS) é de fato um dos polímeros mais utilizados na fabricação de materiais poliméricos, sendo que sua produção em 2020 foi aproximadamente 1,58 milhões de toneladas na Europa (PLASTIC EUROPE, 2021). O estireno, monômero utilizado na fabricação do PS, é produzido principalmente por meio da desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, embora também possa ser obtido pela oxidação do etilbenzeno ao hidroperóxido de etilbenzeno, que reage com o propeno para produzir estireno e óxido de propeno (YOUSIF; HADDAD, 2013; OLIVEIRA, 2012).

O PS é utilizado em diversas aplicações, tanto na forma rígida quanto na forma expandida (EPS). O EPS (Expanded Polystyrene), conhecido popularmente como Isopor®, é produzido pela polimerização do estireno com a adição de pentano como agente de expansão, resultando em uma estrutura alveolar composta por 98% de ar e 2% de poliestireno (PETRELLA; DI

MUNDO; NOTARNICOLA, 2020). Esse material é amplamente utilizado devido às suas propriedades de isolamento térmico, durabilidade e baixa densidade (entre 0,01 e 0,03 g cm⁻³) (CHAGAS; A. L. BERRETTA-HURTADO; C. A. K. GOUVÊA, 2011).

Embora os rejeitos de EPS possam ser reciclados e utilizados como matéria-prima para a produção de novos produtos, bem como para melhorar a drenagem do solo, a rota de reciclagem do EPS não é atrativa financeiramente devido à necessidade de grandes volumes acumulados para viabilizar a comercialização. Isso, juntamente com as dificuldades de transporte, pode levar ao descarte incorreto do EPS no meio ambiente. (SILVA, 2013).

A questão do descarte impróprio de EPS é um desafio significativo, especialmente devido à sua baixa biodegradabilidade e ao grande volume que pode ser gerado (CASTIGLIA; KUHAR, 2015). Portanto, é importante buscar soluções sustentáveis para o gerenciamento e reciclagem desse material, visando reduzir seu impacto ambiental e promover práticas mais responsáveis em relação ao descarte de resíduos poliméricos.

3.3 Microplásticos

Os MPs são polímeros cujo tamanho não ultrapassa a 5 mm (ANDRADY, 2011; GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; THOMPSON et al., 2004). De acordo com sua origem, os MPs são divididos em primários ou secundários. Os polímeros fabricados em tamanhos micrométricos são denominados MPs primários (COLE et al., 2011). Os pellets, matéria-prima para a produção de produtos poliméricos acabados, tornam-se uma fonte de poluição microplástica primária quando descartados diretamente no meio ambiente. Este poluente também pode ser introduzido através de cosméticos para uso pessoal, no jateamento de areia utilizados para limpeza de embarcações, etc. (ANDRADY, 2011).

Os MPs secundários são formados após a interação do polímero com o meio ambiente. Desta forma, a degradação dos polímeros ocorre por meio dos processos físico-químicos intrínsecos no meio circundante e da biodegradação por microrganismos (ANDRADY, 2011). Geralmente, os polímeros dispostos no ambiente ficam expostos à incidência de radiação ultravioleta (UV) e variação térmica, o qual resulta no processo de degradação oxidativa foto-iniciada (TER HALLE et al., 2017). A Figura 1 esquematiza o processo foto-oxidativo que, geralmente, leva à fragmentação do polímero.

degradação são fragmentados com a incidência de qualquer força mecânica (por exemplo: ventos, ondas, atividades antrópicas) (SORASAN et al., 2021).

A fotodegradação das partículas poliméricas ocorre em diferentes escalas dependendo do local em que se encontram. Em ambientes aquáticos, a degradabilidade dos polímeros hidrofóbicos, como o poliestireno, é menor, visto que a temperatura e a disponibilidade de oxigênio são inferiores quando comparados aos ambientes terrestres (JULIENNE; DELORME; LAGARDE, 2019). O aumento da temperatura acelera a oxidação dos polímeros (THERIAS et al., 2021). Desta forma, a geração de microplástico secundário por fotodegradação ocorre principalmente no ambiente terrestre (ANDRADY, 2011).

Onde a exposição à luz solar é limitada, como em sedimentos, solos e meios aquosos sem incidência de luz, outros mecanismos de degradação são mais atuantes. A hidrólise é um processo degradativo que resulta na clivagem das ligações C-H induzindo a formação de grupos hidroxilas e carboxilas (DUBELLEY et al., 2017). Em condições catalisadas, como ambientes alcalinos, alta temperatura e pressão elevada, o processo de hidrólise nos polímeros pode ser potencializado (QIN et al., 2021). A hidrólise ocorre, principalmente, na fase amorfa do polímero resultando na redução da massa molecular (DUBELLEY et al., 2017). Posteriormente, ocorre a quebra das ligações poliméricas facilmente hidrolisáveis, formando oligômeros e monômeros (RYDZ et al., 2015). A degradação hidrolítica ocorre principalmente em polímeros hidrofílicos (HOELSCHER, 2016).

Como resultado da degradação, os microplásticos têm uma relação superfície/volume aumentada, proporcionando superfícies maiores para a colonização microbiana (OBERBECKMANN; LABRENZ, 2020). Devido à alta massa molar e à insolubilidade em água, os polímeros são dificilmente incorporados nas membranas celulares externas dos microrganismos, dificultando os processos bioquímicos (RYDZ et al., 2015). Deste modo, os microrganismos excretam enzimas extracelulares que atuam na despolimerização (MUELLER, 2006). Quando a massa molar do polímero é suficientemente reduzida para intermediários solúveis em água, o MP pode ser introduzido nas vias metabólicas dos microrganismos (GRIGORE, 2017; USCÁTEGUI et al., 2016).

A incrustação de alguns microrganismos acelera a degradação dos materiais poliméricos (YUAN et al., 2020). Por outro lado, os microrganismos podem criar biofilmes que protegem as micropartículas de sofrer fotodegradação, além de alterar a fluidez, viscosidade e densidade, fazendo com que haja a sedimentação do polímero (OBERBECKMANN; LABRENZ, 2020; SHEN et al., 2020).

A degradação dos polímeros, além de gerar micropartículas, atua na lixiviação de aditivos presentes na matriz polimérica. Em algumas aplicações, os aditivos não estão ligados quimicamente à matriz polimérica ou possuem ligações secundárias que são mais propensas a lixiviar do material (BRIDSON et al., 2021). Khaled et al. (2018) verificaram que os polímeros compostos por retardantes de chamas bromados, quando degradados, tendem a lixiviar metais pesados (bromo) na superfície da água. Desta forma, a introdução deste poluente no meio ambiente tem resultado na modificação de diferentes ecossistemas e prejudicando diversos seres vivos.

3.4 Poluição microplástica no solo

A alta produção de resíduos poliméricos juntamente com o descarte incorreto torna o ecossistema terrestre a principal fonte de geração de MP. Além disso, os MPs podem atingir o solo por meio da aplicação de fertilizantes (WEITHMANN et al., 2018), coberturas poliméricas (DUIS; COORS, 2016; HÜFFER et al., 2019); aplicação de lodo e águas residuárias como fertilizantes de culturas (CORRADINI et al., 2019; HENRY; LAITALA; KLEPP, 2019), irrigação usando água de mananciais contaminados (ZHOU et al., 2020), desgaste dos pneus (SIEBER; KAWECKI; NOWACK, 2020) ou deposição atmosférica (KLEIN; FISCHER, 2019).

Uma vez no solo, os MPs podem se mover verticalmente, atingindo camadas mais profundas. Ciclos de umedecimento e secagem do solo podem aumentar a porosidade e fissuração, facilitando a penetração dos MPs nas camadas mais profundas (RODRIGUES; VILAR, 2011). O'Connor et al. (2019) verificaram que esse ciclo em solos arenosos pode influenciar na penetração de MPs para as camadas subsuperficiais. Os resultados mostraram que os MPs migram através das zonas vadosas do solo à medida que os ciclos de umedecimento e secagem aumentam.

Os organismos presentes no solo também podem influenciar no transporte dos MPs. Lwanga et al. (2017b) verificaram que as micropartículas poliméricas ficam aderidas na pele das minhocas, podendo ser transferidas através das escavações e formação de tocas. Maass et al. (2017) evidenciaram que o mesmo processo de transferência ocorreu com a utilização de duas espécies de microartrópodes (*Folsomia candida* e *Proisotoma minuta*). Diante disso, a movimentação destes contaminantes podem interagir com outros organismos presentes nas camadas mais profundas do solo ou, até mesmo, atingir o lençol freático (CHAE; AN, 2018).

Conforme descrito na Tabela 1, a abundância de MP pode ocasionar na modificação estrutural e biológica do solo.

Tabela 1 – Efeitos do MP nas propriedades físico-químicas e biológicas do solo (Continua)

Polímeros	Forma	Dimensões	Observação	Referência
PES	Fibras	2,65 mm de comprimento	Redução do volume dos poros <30 um e aumento dos poros >30 um do solo	(ZHANG; ZHANG; LI, 2019)
PE	pó	125 a 250 um	O PE reduziu a capacidade de sorção de herbicida pelo solo e aumento a mobilidade de contaminates orgânicos	(HÜFFER et al., 2019)
PA, PE, PES,	Fibras e fragmentos	15 a 5000 um	Os MPs afetaram a densidade aparente e a capacidade de retenção de água	(MACHADO et al., 2018)
PE	Filmes	2 a 10 mm	O MP influenciou no aumento da evaporação da água e no aumento de rachaduras no solo	(WAN et al., 2019)
PE, PS	Fragmentos, fibras.	10 a 50 um	Transferência de MP através de níveis tróficos	(LWANGA et al., 2017b)
PS	Esferas	0,05 a 0,1 um	A exposição de MP altera o peso e a reprodução da <i>Enchytraeus crypticus</i> , e atuou na diminuição da diversidade bacteriana.	(ZHU et al., 2018)
PE	Fragmentos	2 mm	Alteração da comunidade microbiana do solo na presença de MP	(WANG et al., 2020)
PP	esferas	180 um	A presença de MP estimula a atividade enzimática no solo, aumentando a produção de nutrientes na matéria orgânica.	(LIU et al., 2017)

Tabela 2 – Efeitos do MP nas propriedades físico-químicas e biológicas do solo (Conclusão)

Polímeros	Forma	Dimensões	Observação	Referência
PE	Fragmento	293 um	Tranferência de metais pesados presentes no MP para a Colza, reduzindo a qualidade da planta.	(JIA et al., 2022)
PMMA	Esferas	N/D	MP contaminados com arsênio inibiram o índice de germinação da Colza, redução do tamanho da raiz e broto.	(DONG et al., 2022)

Legenda: polimetilmetacrilato (PMMA); polietileno (PE); polipropileno (PP); poliestireno (PS) poliamida (PA); poliéster (PES); não definido (N/D); microplástico (MP)

Fonte: Do autor (2022)

Os MPs possuem a capacidade de adsorver contaminantes presentes no meio circundante. Diversos polímeros apresentam características hidrofóbicas, onde os produtos químicos orgânicos hidrofóbicos podem ser atraídos à superfície apolar do MP (HOLMES; TURNER; THOMPSON, 2014). Por outro lado, as interações eletrostáticas são causadas pela atração de moléculas com carga oposta ou pela repulsão de moléculas com carga similar. Em geral, as superfícies do MP podem ser carregadas negativamente devido ao pH (ZHOU; LIU; WANG, 2019). Holmes, Turner e Thompson (2014) constataram que a concentração de chumbo (Pb) nos microplásticos foram constantes em pH acima de 6, enquanto a adsorção de cádmio (Cd) aumentou em ambientes alcalinos. Brennecke et al. (2016) relataram que a adsorção de cobre (Cu) foi significativamente maior em fragmentos de policloreto de vinila (PVC) do que em poliestireno (PS) devido a maior área superficial e polaridade do PVC. Desta forma, a capacidade de adsorção de metais pesados pode estar atrelado ao tipo de polímero e ao pH. Hüffer et al. (2019) verificaram que as micropartículas de polietileno (PE), em áreas agrícolas, reduziram a capacidade de retenção de herbicidas no solo e atuaram na mobilidade desses contaminantes orgânicos.

Por outro lado, Machado et al. (2018) observaram alterações na porosidade, densidade aparente e capacidade de retenção de água por solos arenosos e argilosos. As superfícies poliméricas conduzem a aceleração das taxas de evaporação, dessa forma, os MPs podem criar canais que aumentam a condutividade da água do solo, facilitando a perda por evaporação (WAN et al., 2019). Além disso, a hidrofobicidade do material pode induzir a repelência à água no solo, resultando na diminuição de água armazenada nos poros (ZHANG; ZHANG; LI,

2019). Os autores também evidenciaram que as microfibras de poliéster obstruíram os microporos ($r < 30 \mu\text{m}$), conduzindo a diminuição do volume dessa porosidade. Por outro lado, o volume de macroporos ($r > 30 \mu\text{m}$) aumentaram com a presença das microfibras. A distribuição do tamanho dos poros desempenha um papel fundamental na estrutura do solo, pois afeta a condutividade hidráulica, convecção de solutos e retenção de água (RIBEIRO et al., 2007). Deste modo, a diminuição dos microporos desfavorece a retenção de água. Na agricultura, esse processo pode demandar o aumento da irrigação necessária para a manutenção das culturas (WAN et al., 2019).

Devido a baixa densidade de alguns polímeros, o solo pode apresentar diminuição na densidade aparente, já que os polímeros possuem densidades menores do que muitos minerais naturais predominantes no solo (MACHADO et al., 2018). Wan et al. (2019) também observaram que as partículas poliméricas desenvolvem rachaduras superficiais no solo, ocasionando na redução à tração, além de facilitar a permeação do MP para as camadas mais profundas (ZHANG; ZHANG; LI, 2019).

Diante da facilidade de transporte para as camadas subsuperficiais aliado com a capacidade de sorção e lixiviação de poluentes, os microplásticos se tornaram um vetor de contaminantes para a fauna constituinte do solo. Assim, diversos impactos negativos aos seres vivos podem ser associados com a presença de MP no meio ambiente. Lwanga et al. (2017b) evidenciaram a diminuição no crescimento, perda de peso e aumento na mortalidade de minhocas infectadas por MP. Estes efeitos podem estar associados a depressão da atividade alimentar, onde o polímero consumido demandará uma taxa energética extra para a digestão, além de diminuir a obtenção dos nutrientes necessários para a sobrevivência do animal (ZHU et al., 2018). O consumo de MP também pode ocasionar a abrasão e obstrução do trato digestivo. Lwanga et al. (2017a) observaram a transferência do MP na cadeia alimentar das galinhas, onde os detritos plásticos ficam retidos na moela do frango, podendo ser transferidos para o ser humano por meio do consumo da moela contaminada.

O MP no solo facilita a interação de poluentes com as plantas. Jia et al. (2022) observaram que o MP possibilitou a absorção de metais pesados pelas plantas de colza (*Brassica napus L.*), resultando na alteração dos teores de malondialdeído, açúcares e vitamina C. Por sua vez, Dong et al. (2022) verificaram que o polimetilmetacrilato (PMMA) combinado com arsênio (As) inibiram o índice de germinação da colza, o comprimento da raiz e do broto.

A presença de MP pode alterar significativamente as comunidades bacterianas do solo (WANG et al., 2020). Zhu et al. (2018) observaram que as micropartículas poliméricas atuaram na diminuição dos filos de *Rhizobiaceae*, *Xanthobacteraceae* e *Isosphaeraceae* responsáveis

pela redução de nitrato, fixação de nitrogênio e degradação da matéria orgânica. Por outro lado, nos solos agroindustriais contaminados com micropartículas de PE, houve um aumento dos filos de *Bacteroidetes*, *Actinobacteria*, *Proteobacteria*, *Cyanobacteria* e *Deinococcusthermus* (ZHANG et al., 2019). Os filos *Bacteroidetes* são capazes de degradar o petróleo bruto e compostos orgânicos poliméricos, contudo, algumas espécies podem ser patogênicas (MCPHERSON; DHUNGYEL; WHITTINGTON, 2018; ZHU et al., 2018). Deste modo, o acúmulo de MP no solo resultará no aumento destas bactérias que podem ameaçar a saúde dos organismos presentes no ecossistema (ZHANG et al., 2019).

3.5 - Metodologias empregadas na extração e caracterização de microplásticos

3.5.1 Coleta e peneiramento

A detecção e quantificação de microplásticos (MPs) em diferentes ambientes requer métodos específicos de coleta, preparação e processamento das amostras. Para amostras em ambientes aquáticos, redes de nêustons ou redes de plânctons, com malhas variando de 0,2 mm a 0,33 mm, são normalmente utilizadas para coletar grandes volumes de água (BRANDON; GOLDSTEIN; OHMAN, 2016; COPPOCK et al., 2017; MILLER; KROON; MOTTI, 2017). Já as amostras de solo ou sedimentos aquáticos, as coletas não possuíam aparatos específicos para o recolhimento, sendo coletados com pás ou com equipamentos mais sofisticados como as dragas Van Veen ou Ekman (CARRETERO; GAGO; VIÑAS, 2021; KISS et al., 2021). A falta de padronização também pode ser observada na recuperação de partículas no ar, onde amostradores de ar, painéis, aspiradores de pó, entre outros equipamentos são utilizados (AKHBARIZADEH et al., 2021; DING et al., 2022; SU et al., 2020).

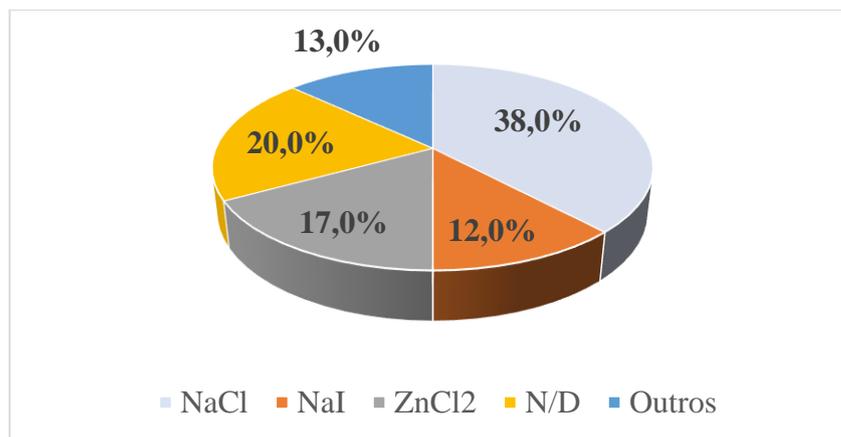
Alguns estudos visam detectar a predominância de MPs em organismos, assim, a captura destes animais pode ser feita através de redes de pesca, armadilhas, gaiolas ou até mesmo comprados em mercados (COSSI et al., 2021; GUILHERMINO et al., 2021; WOOTTON et al., 2021). Após a coleta, algumas precauções devem ser tomadas para o condicionamento dos indivíduos vivos para que não ocorra regurgitação devido ao estresse. Mai et al. (2018) ressaltam que o estresse, os movimentos físicos, as condições fisiológicas e comportamentais do indivíduo podem resultar na perda do MP antes da preservação do animal. Dependendo do indivíduo, o tempo de evacuação intestinal pode variar de 30 minutos a 150 horas (LUSHER et al., 2017). Deste modo, os organismos deverão ser congelados, dessecados ou preservados em fixadores como formalina para prevenir a regurgitação ou defecação (STOCK et al., 2019).

Após a coleta, o peneiramento da amostra é empregado para o isolamento de partículas menores que 5 mm. No entanto, não há normas que padronizem o tamanho da malha utilizada nesse processo. Contudo, Prata et al. (2019) reforçam que malhas com pequenas dimensões podem obstruir a passagem dos MPs devido à incrustação do material orgânico ou inorgânico presente na amostra. A presença de material não polimérico pode dificultar a identificação dos polímeros, sendo necessário aplicar medidas para a extração do MP nas amostras.

3.5.2 Separação por densidade

Os MPs podem ser recuperados a partir da flutuação no meio líquido devido à baixa densidade da maioria dos polímeros comerciais. Assim, as amostras coletadas passam pela etapa de separação, onde há o aumento da densidade do meio líquido a partir da adição de sais. A Figura 2 apresenta os métodos frequentemente utilizados para a extração de MP enquanto a Figura 3 apresenta a distribuição desses métodos sob diferentes tipos de amostras. Os gráficos foram elaborados a partir de 100 estudos encontrados no banco de dados da Scopus com a palavra-chave “microplastic”. Os artigos foram filtrados pela data de publicação de até três anos (2020 – 2022). Somente estudos que quantificavam a poluição microplástica no meio ambiente foram selecionados.

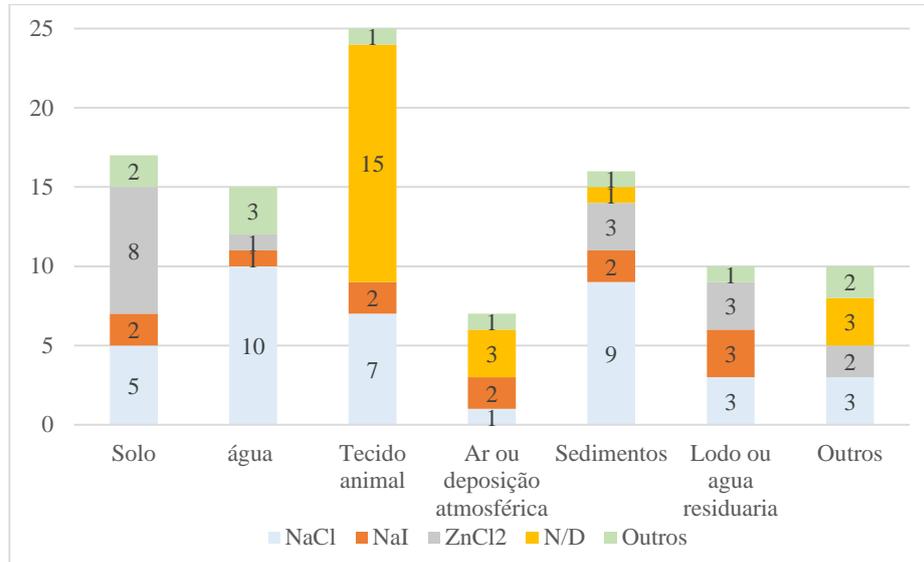
Figura 2 - Soluções utilizadas para a extração de MP por meio da densidade



Legenda: cloreto de sódio (NaCl); iodeto de sódio (NaI); cloreto de zinco (ZnCl₂); estudos que não utilizarão a etapa de separação por densidade (N/D).

Fonte: Do autor (2022)

Figura 3 - Distribuição das metodologias de extração por densidade em diferentes tipos de amostras



Legenda: cloreto de sódio (NaCl); iodeto de sódio (NaI); cloreto de zinco (ZnCl₂); estudos que não utilizarão a etapa de separação por densidade (N/D).

Fonte: Do autor (2022)

A solução salmoura mais comumente utilizada para a extração de microplásticos é o cloreto de sódio saturado (NaCl) com densidade relativa de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (HIDALGO-RUZ et al., 2012). No entanto, polímeros com densidades mais altas, como o poli(tereftalato de etileno) (PET: $1,38 \text{ g.cm}^{-3}$), podem não ser recuperados eficientemente utilizando essa solução (CRICHTON et al., 2017). Estudos realizados por Quinn, Murphy e Ewins (2017) mostraram que o brometo de zinco (ZnBr₂: $1,71 \text{ g.cm}^{-3}$), foi a solução mais adequada para a extração dos diferentes tipos de microplásticos, obtendo taxas de recuperação mais elevadas do que as soluções de NaCl, iodeto de sódio (NaI) e brometo de sódio (NaBr).

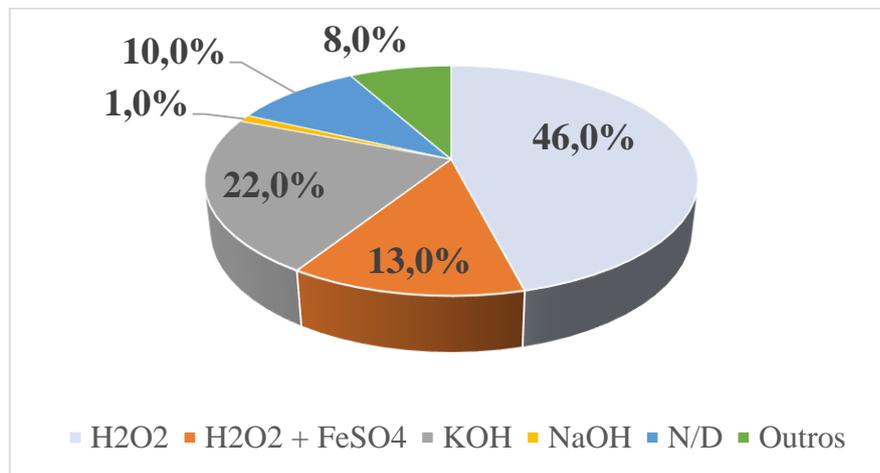
Além das soluções salinas, devido às propriedades hidrofóbicas de alguns polímeros, estudos também têm utilizado óleos vegetais na etapa de separação. O óleo de canola, por exemplo, mostrou-se eficaz na extração de microplásticos, com uma taxa de extração acima de 96%, e um tempo de amostragem menor do que as soluções utilizando sais saturados (CRICHTON et al., 2017). Segundo Dodson et al. (2020) os polímeros ficam aderidos no óleo e, quando há adição de água na amostra, esse material tende a flutuar, levando os MPs para a superfície da água. Karlsson et al. (2017) também obtiveram aumento na extração de MP a partir da adição de uma gota de azeite na água saturada com NaCl. Esse aumento na extração deve-se à interação do óleo com as partículas poliméricas mais densas que a solução de NaCl (DODSON et al., 2020). Após a extração, uma etapa de limpeza com detergente deve ser adicionada ao processo para a remoção do óleo incrustado no MP (PRATA et al., 2019).

Adicionalmente, algumas partículas de material biogênico podem ficar encrustadas nos microplásticos ou possuir baixa densidade, resultando na coleta desses contaminantes. Diante disso, a inserção de reagentes químicos ou enzimáticos pode ser necessária para a degradação deste material orgânico. Essas considerações são importantes para garantir a eficácia na extração e análise de microplásticos em diferentes tipos de amostras.

3.5.3 Degradação da matéria orgânica

A presença de material biogênico em amostras de microplásticos interfere na contagem e identificação, deste modo, diversas técnicas de digestão estão sendo aplicadas para a remoção do material biogênico (MBACHU et al., 2020). Deste modo, a remoção pode ser feita através da digestão oxidativa (ABELOUAH et al., 2022; PAN et al., 2022), ácida (ESIUKOVA et al., 2021; ZEFERINO et al., 2020), alcalina (GUILHERMINO et al., 2021; PRIMUS; AZMAN, 2022) e enzimática (CATARINO et al., 2017; LINDEQUE et al., 2020). A Figura 4 demonstra os principais reagentes utilizados para a degradação da matéria orgânica e a Figura 5 apresenta os métodos degradativos mais atuantes para cada tipo de amostras.

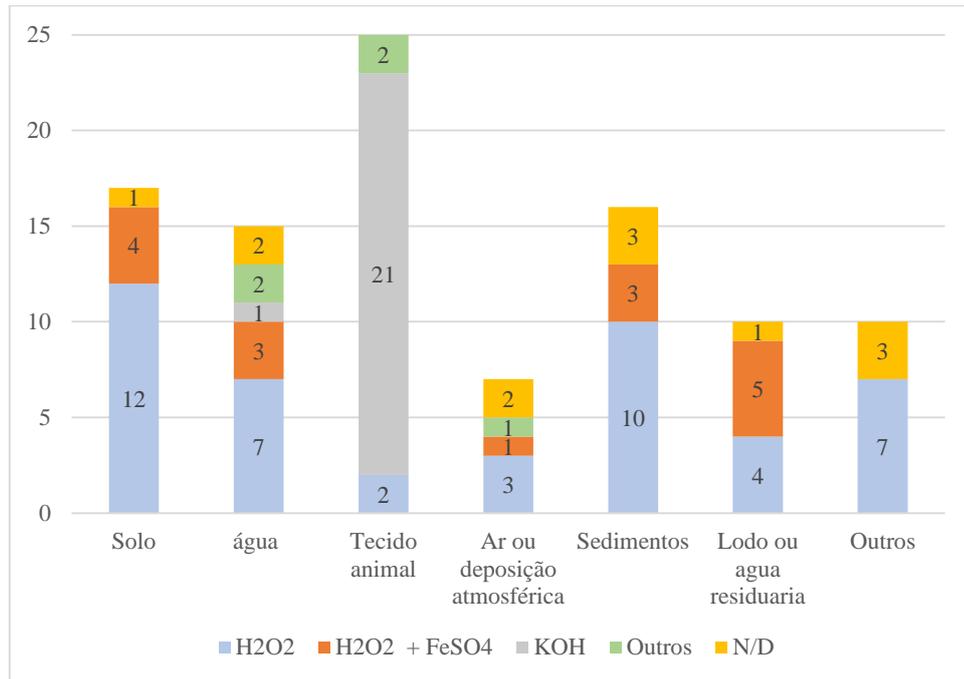
Figura 4 - Principais métodos utilizados na etapa de degradação da matéria orgânica



Legenda: peróxido de hidrogênio (H₂O₂); sulfato ferroso (FeSO₄); hidróxido de potássio (KOH); hidróxido de sódio (NaOH); estudos que não utilizarão a etapa de degradação da matéria orgânica (N/D).

Fonte: Do autor (2022)

Figura 5 - Distribuição dos métodos degradativos de acordo com os tipos de amostras



Legenda: peróxido de hidrogênio (H₂O₂); sulfato ferroso (FeSO₄); hidróxido de potássio (KOH); estudos que não utilizarão a etapa de degradação da matéria orgânica (N/D).

Fonte: Do autor (2022)

A digestão oxidativa é o método mais empregado nas pesquisas de MP, principalmente em amostras de solo e sedimentos. Geralmente, o agente oxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (MBACHU et al., 2020). Inicialmente, Cole et al. (2014) averiguaram que o tratamento com H₂O₂ (35%) à temperatura ambiente era ineficaz e demorado, onde, somente 25% do material biogênico foi digerido durante 7 dias. Nuelle et al. (2014) relatam que, além da dissolução parcial, o material biogênico pode sofrer descoloração. Avio, Gorbi e Regoli (2015) verificaram que o aumento na temperatura das amostras contendo H₂O₂ elevaram a taxa de digestão, contudo o processo ainda era demorado. Por outro lado, a eficiência do H₂O₂ pode ser melhorada ao inserir um catalisador, normalmente o sulfato ferroso (FeSO₄ · 7H₂O). Essa reação, também conhecida como Fenton, é eficaz na quebra de componentes orgânicos, além de promover mais rapidamente a reação de oxidação (HURLEY et al., 2018; MASURA et al., 2015).

Em relação aos agentes de digestão ácida, a maioria das pesquisas utilizam o ácido nítrico (HNO₃) ou o ácido clorídrico (HCl) para a degradação do material biogênico (ESIUKOVA et al., 2021; ROCH et al., 2021). Zhang, Yan e Wang (2020) explicam que o HNO₃ atua na clivagem de proteínas, carboidratos e gorduras. Entretanto, a concentração e a temperatura

podem influenciar na eficiência desse tratamento. Estudos realizados por Karami et al. (2017) mostraram que a incubação de tecidos de peixes pela diluição de HNO_3 em água (1:20), sob temperatura ambiente, resultou na digestão de apenas 52% do material, enquanto à 60°C essa eficiência aumentou para 92%. Entretanto, os tratamentos ácidos podem ser prejudiciais aos polímeros, levando a cisão e formação de outras moléculas, descoloração e fragmentação das partículas (DEHAUT et al., 2016; GULIZIA et al., 2022; KARAMI et al., 2017; PFEIFFER; FISCHER, 2020). Assim, o tratamento ácido tem sido substituído por produtos químicos alcalinos menos agressivos que reduzem os impactos sob os microplásticos (SANTANA et al., 2022).

Comumente, a digestão alcalina é aplicada em amostras que contém biofilmes ou tecidos animais, sendo o KOH a principal base utilizada na degradação (DE WITTE et al., 2022; PRIMUS; AZMAN, 2022). A temperatura, concentração e o tempo também influenciam na digestão alcalina. Dehaut et al. (2016), por exemplo, conseguiram taxas de digestão acima de 99% ao incubar tecidos de mexilhões à temperatura de 60°C durante 24 horas. Por outro lado, Thiele, Hudson e Russell (2019) observaram que a solução de KOH a 1% não foi capaz de digerir o tecido do mexilhão. À medida que a concentração de KOH aumentava a eficiência na digestão melhorava.

A digestão alcalina utilizando hidróxido de sódio (NaOH) apresenta taxas de degradação do material biogênico entre 85% e 94% (CATARINO et al., 2017; COLE et al., 2014; DEHAUT et al., 2016). Contudo, Cole et al. (2014) evidenciaram que o tratamento alcalino resulta na destruição parcial das fibras de PA, descoloração dos grânulos de PVC e fusão dos fragmentos de PE.

As enzimas têm sido utilizadas em alguns estudos para remover a matéria orgânica e diminuir parte do tecido biológico (LINDEQUE et al., 2020). Para uma pequena quantidade de amostra de MP, Cole et al. (2014) aplicaram uma digestão enzimática com proteinase-K ($500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). Esta enzima promoveu a degradação de 97% da matéria orgânica, além disso, não houve degradação nos polímeros testados. Catarino et al. (2017) também verificaram a eficácia da digestão enzimática em tecidos moles com a enzima industrial Corolase 7089 que são obtidas a partir do *Bacillus subtilis*. Contudo, essa via de degradação demanda muito tempo para o processamento das amostras além de ser onerosa devido ao custo da enzima (STOCK et al., 2019).

Diante disso, vários métodos foram criados para qualificar e quantificar MP, mas as metodologias podem apresentar divergências em separar integralmente dos MP. Além disso, os reagentes ou subprodutos gerados podem interagir fisicamente ou quimicamente com os MP

alterando as análises. Para estabelecer métodos de recuperação de microplástico de forma confiável, estudos devem ser feitos para monitorar qualquer alteração na composição físico-química dos polímeros após os tratamentos.

4 CONCLUSÃO

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais sobre a origem do microplástico, suas formas de distribuição no solo e os efeitos causados nos organismos vivos e na estrutura físico-química dos ambientes contaminados. Também foi citada as principais metodologias utilizadas na extração de MP de amostras ambientais.

Com referência nas metodologias propostas, poucos estudos correlacionaram as modificações estruturais e perda de MP ocorridas durante o processo de extração. Além disso, a grande variedade de metodologias, utilização de diferentes unidades de medidas e a falta de padronização, dificultam a comparação dos dados entre os estudos. Assim, a padronização e harmonização dos métodos de extração são extremamente necessários.

O presente trabalho pretende contribuir na indicação da metodologia mais eficiente e que menos influencia na estrutura físico-química dos polímeros, além de identificar os pontos que ocorrem a perda de amostras que podem subestimar os dados encontrados.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, S. et al. Microplastics in the atmosphere of Ahvaz City, Iran. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 126, p. 95–102, 2023.
- ABBASI, S.; TURNER, A. Dry and wet deposition of microplastics in a semi-arid region (Shiraz, Iran). **Science of the Total Environment**, v. 786, n. 147358, 2021.
- ABELOUAH, M. R. et al. Floating microplastics pollution in the Central Atlantic Ocean of Morocco: Insights into the occurrence, characterization, and fate. **Marine Pollution Bulletin**, v. 182, n. 113969, 2022.
- ABRELATAS. Recorde Mundial: Brasil recicla quase 99% do total de latinhas consumidas em 2021. 2022. Disponível em: <<https://www.abrelatas.org.br/recorde-mundial-brasil-recicla-quase-99-do-total-de-latinhas-consumidas-em-2021/>>. Acesso em 22 de setembro de 2022.
- ABRELPE. Panorama dos resíduos plásticos no Brasil 2021. 2022. Disponível em: <<https://abrelpe.org.br/panorama-2021/>>. Acesso em: 22 de setembro de 2022.
- AKHBARIZADEH, R. et al. Suspended fine particulate matter (PM 2.5), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications. **Environmental Research**, v. 192, n. October 2020, p. 110339, 2021.
- ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011.
- AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. **Marine Environmental Research**, v. 111, p. 18–26, 2015.
- BARNES, D. K. A. et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364, n. 1526, p. 1985–1998, 2009.
- BIBER, N. F. A.; FOGGO, A.; THOMPSON, R. C. Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 595–602, 2019.
- BRANDON, J.; GOLDSTEIN, M.; OHMAN, M. D. Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 299–308, 2016.
- BRENNECKE, D. et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 178, p. 189–195, 2016.
- BRIDSON, J. H. et al. Leaching and extraction of additives from plastic pollution to inform environmental risk: A multidisciplinary review of analytical approaches. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, n. 125571, 2021.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros** – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2002.

CARRETERO, O.; GAGO, J.; VIÑAS, L. From the coast to the shelf: Microplastics in Rías Baixas and Miño River shelf sediments (NW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 162, n. 111814, 2021.

CASTIGLIA, V. C.; KUHAR, F. Deterioration of expanded polystyrene caused by *Aureobasidium pullulans* var. *melanogenum*. **Revista Argentina de Microbiologia**, v. 47, n. 3, p. 256–260, 2015.

CATARINO, A. I. et al. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 947–951, 2017.

CHAE, Y.; AN, Y. J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 387–395, 2018.

CHAGAS, F. H. C.; A. L. BERRETTA-HURTADO; C. A. K. GOUVÊA. Logística Reversa: Destinação dos Resíduos de Poliestireno Expandido (Isopor®) Pós-Consumo de uma Indústria Catarinense. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 3, 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo: UNIP, 2011. p. 1-11.

COLE, M. et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.

COLE, M. et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.

CONSTANT, M.; BILLON, G.; ALARY, C. Extraction of microplastics from sediment matrices: Experimental comparative analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, n. 126571, p. 1–8, 2021.

COPPOCK, R. L. et al. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 829–837, 2017.

CORRADINI, F. et al. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 411–420, 2019.

COSSI, P. F. et al. First evidence of microplastics in the Marine Protected Area Namuncurá at Burdwood Bank, Argentina: a study on *Henricia obesa* and *Odontaster penicillatus* (Echinodermata: Asteroidea). **Polar Biology**, v. 44, n. 12, p. 2277–2287, 1 dez. 2021.

CRICHTON, E. M. et al. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1419–1428, 2017.

D'HONT, A. et al. Dropping the microbead: Source and sink related microplastic distribution in the Black Sea and Caspian Sea basins. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, n. 112982, 2021.

- DE WITTE, B. et al. Feasibility Study on Biomonitoring of Microplastics in Fish Gastrointestinal Tracts. **Frontiers in Marine Science**, v. 8, n. 794636, 2022.
- DEHAUT, A. et al. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. **Environmental Pollution**, v. 215, p. 223–233, 2016.
- DING, J. et al. Atmospheric microplastics in the Northwestern Pacific Ocean: Distribution, source, and deposition. **Science of the Total Environment**, v. 829, n.154337, 2022.
- DONG, R. et al. Single and joint toxicity of polymethyl methacrylate microplastics and As (V) on rapeseed (*Brassica campestris* L.). **Chemosphere**, v. 291, n. 133066. 2022.
- DUBELLEY, F. et al. The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer. **European Polymer Journal**, v. 87, p. 1–13, 2017.
- DUIS, K.; COORS, A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 1–25, 2016.
- ESIUKOVA, E. E. et al. Marine macrophytes retain microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, n. 112738, 2021.
- GEWERT, B.; PLASSMANN, M. M.; MACLEOD, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 17, n. 9, p. 1513–1521, 2015.
- GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 1700782, p. 1–5, 2017.
- GONÇALVES, A. C. S. **Ocorrência de microplásticos em zonas intermareais e sua relação com variáveis ambientais**. 2016. 91 p. Dissertação (Mestrado em Biologia da Conservação) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.
- GOOREN, H.; YANG, X.; GEISSEN, V. Impact of plastic mulch film debris on soil physicochemical and hydrological properties. **Environmental Pollution**, v. 266, n. 115097, 2020.
- GRIGORE, M. E. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. **Recycling**, v. 2, n. 4, 2017.
- GUILHERMINO, L. et al. Microplastics in fishes from an estuary (Minho River) ending into the NE Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, n. 113008, 2021.
- GULIZIA, A. M. et al. Evaluating the Effect of Chemical Digestion Treatments on Polystyrene Microplastics: Recommended Updates to Chemical Digestion Protocols. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 2100485, n. 2100485, 2022.
- HENRY, B.; LAITALA, K.; KLEPP, I. G. Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 483–494, 2019.

HIDALGO-RUZ, V. et al. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 6, p. 3060–3075, 2012.

HOLMES, L. A.; TURNER, A.; THOMPSON, R. C. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. **Marine Chemistry**, v. 167, p. 25–32, 2014.

HONG, C. et al. Global and regional drivers of land-use emissions in 1961–2017. **Nature**, v. 589, n. 7843, p. 554–561, 28 jan. 2021.

HÜFFER, T. et al. Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. **Science of the Total Environment**, v. 657, p. 242–247, 2019.

HURLEY, R. R. et al. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 7409–7417, 2018.

ISENMANN, A. F. **Princípios da síntese orgânica**. 2 ed. Timóteo, Ed: [s.n.], 2018.

JAAFAR, N. et al. Improving the efficiency of post-digestion method in extracting microplastics from gastrointestinal tract and gills of fish. **Chemosphere**, v. 260, n. 127649, 2020.

JIA, H. et al. Impact of microplastics on bioaccumulation of heavy metals in rape (*Brassica napus* L.). **Chemosphere**, v. 288, n. 132576, 2022.

JULIENNE, F.; DELORME, N.; LAGARDE, F. From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. **Chemosphere**, v. 236, n. 124409, 2019.

KARAMI, A. et al. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 485–494, 2017.

KARLSSON, T. M. et al. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, p. 403–408, 2017.

KAUR, H. et al. Ecotoxic effects of microplastics and contaminated microplastics – Emerging evidence and perspective. **Science of The Total Environment**, v. 841, n. 156593, 2022.

KAZA, S. et al. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. **Urban development series**, p. 1–38, 2018.

KELLY, A. et al. Microplastic contamination in east Antarctic sea ice. **Marine Pollution Bulletin**, v. 154, n. 111130, 2020.

KHALED, A. et al. Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 19, p. 11123–11131, 2018.

KISS, T. et al. Spatial distribution of microplastics in the fluvial sediments of a transboundary river – A case study of the Tisza River in Central Europe. **Science of the Total Environment**, v. 785, n. 147306, 2021.

KLEIN, M.; FISCHER, E. K. Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 96–103, 2019.

LI, J. et al. Zonal Distribution Characteristics of Microplastics in the Southern Indian Ocean and the Influence of Ocean Current. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 10, n. 290, 2022a.

LI, Y. et al. Adsorption behaviour of microplastics on the heavy metal Cr(VI) before and after ageing. **Chemosphere**, v. 302, n. 134865, 2022b.

LINDEQUE, P. K. et al. Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size. **Environmental Pollution**, v. 265, n. 114721, 2020.

LIU, H. et al. Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. **Chemosphere**, v. 185, p. 907–917, 2017.

LUSHER, A. L. et al. Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1346–1360, 2017.

LWANGA, E. H. et al. Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–7, 2017b.

LWANGA, E. H. et al. Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris*. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 523–531, 2017a.

MAASS, S. et al. Transport of microplastics by two collembolan species. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 456–459, 2017.

MACHADO, A. A. D. S. et al. Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 9656–9665, 2018.

MAI, L. et al. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 12, p. 11319–11332, 2018.

MASURA, J. et al. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment. **NOAA Marine Debris Program National**, n. July, p. 1–39, 2015.

MBACHU, O. et al. A new contaminant superhighway? A review of sources, measurement techniques and fate of atmospheric microplastics. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, 2020.

MCPHERSON, A. S.; DHUNGYEL, O. P.; WHITTINGTON, R. J. Detection and serogrouping of *Dichelobacter nodosus* infection by use of direct PCR from lesion swabs to

support outbreak-specific vaccination for virulent footrot in sheep. **Journal of Clinical Microbiology**, v. 56, n. 4, p. 1–12, 2018.

MENG, F. et al. Effect of different polymers of microplastics on soil organic carbon and nitrogen – A mesocosm experiment. **Environmental Research**, v. 204, n. 111938, 2022.

MILLER, M. E.; KROON, F. J.; MOTTI, C. A. Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. **Marine Pollution Bulletin**, v. 123, n. 2, p. 6–18, 2017.

MUELLER, R. J. Biological degradation of synthetic polyesters-Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 10, p. 2124–2128, 2006.

NATURE COMMUNICATIONS. The future of plastic. **Nature**, v. 9, n. 1, n. 2157, 2018.

NUELLE, M. et al. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 161–169, 2014.

O’CONNOR, D. et al. Microplastics undergo accelerated vertical migration in sand soil due to small size and wet-dry cycles. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 527–534, 2019.

OBERBECKMANN, S.; LABRENZ, M. Marine Microbial Assemblages on Microplastics: Diversity, Adaptation, and Role in Degradation. **Annual Review of Marine Science**, v. 12, n. 1, p. 209–232, 2020.

PAN, Z. et al. Widespread occurrence of microplastic pollution in open sea surface waters: Evidence from the mid-North Pacific Ocean. **Gondwana Research**, v. 108, p. 31–40, 2022.

PETRELLA, A.; DI MUNDO, R.; NOTARNICOLA, M. Recycled expanded polystyrene as lightweight aggregate for environmentally sustainable cement conglomerates. **Materials**, v. 13, n. 4, 2020.

PFEIFFER, F.; FISCHER, E. K. Various digestion protocols within microplastic sample processing—evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenic organic matter destruction. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, n. 572424, p. 1–9, 2020.

PLASTIC EUROPE. Plastics - the Facts 2021. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>>, Acesso em: 28 de janeiro de 2022.

PRATA, J. C. et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 150–159, 2019.

PRIMUS, A.; AZMAN, S. Quantification and characterisation of microplastics in fish and surface water at Melayu River, Johor. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1229, n. 1, n. 12014, 2022.

QIN, J. et al. Generation of microplastic particles during degradation of polycarbonate films in various aqueous media and their characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, n. November 2020, n. 125640, 2021.

QUINN, B.; MURPHY, F.; EWINS, C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1491–1498, 2017.

RAM, A. **Polymer Engineering**. 1 ed. New York, Ed: Plenum Press. 1997.

RIBEIRO, KÁTIA D. et al. Propriedades físicas do solo, influenciadas pela distribuição de poros, de seis classes de solos da região de Lavras-MG. **Ciência e agrotecnologia**, v. 31, n. 4, p. 1167–1175, 2007.

ROCH, S. et al. Microplastic evacuation in fish is particle size-dependent. **Freshwater Biology**, v. 66, n. 5, p. 926–935, 1 maio 2021.

RYDZ, J. et al. Polyester-Based (Bio) degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development. **International Journal of Molecular Science**, v. 16, p. 564–596, 2015.

SANTANA, M. F. M. et al. A developability assessment workflow to recover microplastics from complex biological matrices. **Environmental Science and Technology**, v. 179, n. 113676, 2022.

SHEN, M. et al. Can microplastics pose a threat to ocean carbon sequestration? **Marine Pollution Bulletin**, v. 150, n. 110712, 2020.

SIEBER, R.; KAWECKI, D.; NOWACK, B. Dynamic probabilistic material flow analysis of rubber release from tires into the environment. **Environmental Pollution**, v. 258, n. 113573, 2020.

SILVA, K. **Reciclagem de poliestireno expandido: compósito com fibras de sisal para confecção de placas de circuito impresso**. 2013. 48 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

SONG, Y. K. et al. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 8, p. 4368–4376, 2017.

SORASAN, C. et al. Generation of nanoplastics during the photoageing of low-density polyethylene. **Environmental Pollution**, v. 289, n. 117919, 2021.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer**. 4 ed. New Jersey, Ed: John Wiley & Sons. 2006

STOCK, F. et al. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 84–92, 2019.

SU, L. et al. Temporal and spatial variations of microplastics in roadside dust from rural and urban Victoria, Australia: Implications for diffuse pollution. **Chemosphere**, v. 252, n. 126567, 2020.

TER HALLE, A. et al. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? **Environmental Pollution**, v. 227, p. 167–174, 2017.

THERIAS, S. et al. Limits of UV-light acceleration on the photooxidation of low-density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 183, n. 109443, 2021.

THIELE, C. J.; HUDSON, M. D.; RUSSELL, A. E. Evaluation of existing methods to extract microplastics from bivalve tissue: Adapted KOH digestion protocol improves filtration at single-digit pore size. **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, p. 384–393, 2019.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838, 2004.

TIRKEY, A.; UPADHYAY, L. S. B. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 170, n. 112604, p. 1–12, 1 set. 2021.

USCÁTEGUI, Y. L. et al. Microbial degradation, cytotoxicity and antibacterial activity of polyurethanes based on modified castor oil and polycaprolactone. **Journal of Biomaterials Science**, v. 27, n. 18, p. 1860–1879, 2016.

WAN, Y. et al. Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. **Science of the Total Environment**, v. 654, p. 576–582, 2019.

WANG, F. et al. Microplastic abundance and distribution in a Central Asian desert. **Science of the Total Environment**, v. 800, n. 149529, 2021.

WANG, J. et al. LDPE microplastics significantly alter the temporal turnover of soil microbial communities. **Science of the Total Environment**, v. 726, n. 138682, 2020.

WANG, S. et al. Interactions effects of nano-microplastics and heavy metals in hybrid snakehead (*Channa maculata* ♀ × *Channa argus* ♂). **Fish and Shellfish Immunology**, v. 124, p. 74–81, 1 maio 2022.

WEITHMANN, N. et al. Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment. **Science Advances**, v. 4, n. 4, p. 1–8, 2018.

WOOTTON, N. et al. A Comparison of Microplastic in Fish From Australia and Fiji. *Frontiers in Marine Science*, v. 8, n. 690991, 2021.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene : review. **Springer**, v. 2, n. 398, p. 1–32, 2013.

YUAN, J. et al. Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. **Science of the Total Environment**, v. 715, n. 136968, 2020.

ZEFERINO, J. C. A. et al. Microplastics in Mexican beaches. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 155, n. 104633, 2020.

ZHANG, G. S.; ZHANG, F. X.; LI, X. T. Effects of polyester microfibers on soil physical properties: Perception from a field and a pot experiment. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 1–7, 2019.

ZHANG, M. et al. Microplastics from mulching film is a distinct habitat for bacteria in farmland soil. **Science of the Total Environment**, v. 688, p. 470–478, 2019.

ZHANG, X.; YAN, B.; WANG, X. Selection and optimization of a protocol for extraction of microplastics from *Macraa veneriformis*. **Science of the Total Environment**, v. 746, n. 141250, 2020.

ZHOU, B. et al. Microplastics in agricultural soils on the coastal plain of Hangzhou Bay, east China: Multiple sources other than plastic mulching film. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, n. December 2019, n. 121814, 2020.

ZHOU, Y.; LIU, X.; WANG, J. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China. **Science of the Total Environment**, v. 694, n. 133798, 2019.

ZHU, B. K. et al. Exposure to nanoplastics disturbs the gut microbiome in the soil oligochaete *Enchytraeus crypticus*. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 408–415, 2018.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO: Desempenho de diferentes metodologias utilizadas para extração e quantificação de microplásticos de poliestireno em matriz de solo e sedimentos

RESUMO

Diversos estudos buscam validar uma metodologia capaz de extrair, identificar e quantificar o microplástico (MP). Entre as matrizes estudadas, as amostras de solo, sedimentos e lodo são altamente desafiadoras devido ao alto teor de sólidos e material biogênico constituinte nesses meios. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes metodologias comumente empregadas nas fases de extração por densidade (SPD) e degradação da matéria orgânica (DMO). Nos métodos SPD foram empregados a H₂O e as soluções hipersalinas de NaCl, NaI e ZnCl₂ (tratamentos S1, S2, S3 e S4, respectivamente), enquanto nos métodos DMO foram utilizados o HNO₃, H₂O₂, KOH e K₂Cr₂O₇ (tratamentos D1, D2, D3 e D4, respectivamente). Primeiramente, cada método foi avaliado individualmente, onde foram verificadas as taxas de recuperação e modificações na estrutura físico-química do poliestireno expandido (EPS). Como resultado, o tratamento D4 foi excluído, pois reduziu o tamanho do polímero e o rendimento de extração foi abaixo do valor estipulado (95%). Os outros tratamentos foram validados e, em uma segunda fase, combinados entre si. No geral, cada tratamento da etapa SPD foi combinado com os tratamentos da etapa DMO, assim, 12 combinações foram testadas. Em acordo com este estudo, a combinação entre NaI + KOH foi mais eficaz, pois as taxas de recuperação de MP ficaram acima de 98%, além de reduzir significativamente os sólidos e resíduos vegetais presentes nas amostras. Os tratamentos com NaCl + H₂O₂, NaI + H₂O₂ e ZnCl₂ + H₂O₂ também obtiveram eficiências na extração de MP, contudo, o H₂O₂ não conseguiu digerir totalmente os sólidos presente nas amostras, sendo coletados juntamente com o MP. Por outro lado, as combinações entre NaI + HNO₃ e entre ZnCl₂ + KOH devem ser evitadas, pois a reação pode gerar gases tóxicos e cristalizar a amostra, resultando na perda do material. Com isso, este trabalho contribui no entendimento das metodologias comumente empregadas, além de indicar as principais adversidades que ocorrem durante as análises laboratoriais, indicando algumas adequações que podem ser tomadas para evitar a perda de MP.

Palavra-chave: Polímero. Degradação. Densidade. Poluente.

ABSTRACT

Several studies seek to validate a methodology capable of extracting, identifying and quantifying the microplastic (MP). Among the matrices studied, soil samples, sediments and sludge are highly challenging due to the high content of solids and constituent biogenic material in these means. Thus, this work aimed to evaluate different methodologies commonly used in density extraction phases (SPD) and degradation of organic matter (DMO). In SPD methods, H₂O was employed and the hypersaline solutions of NaCl, NaI and ZnCl₂ (S1, S2, S3 and S4 treatments, respectively), while in DMO methods the HNO₃, H₂O₂, KOH and K₂CR₂O₇ (D1, D2, D2, D2, DMO methods were used. D3 and D4, respectively). First, each method was evaluated individually, where recovery rates and modifications in the physical-chemical structure of expanded polystyrene (EPS) were verified. As a result, treatment D4 was excluded as it reduced polymer size and extraction yield was below the stipulated value (95%). The other treatments were validated and, in a second phase, combined with each other. Overall, each SPD stage treatment was combined with the DMO step treatments, so 12 combinations were tested. In accordance with this study, the combination of NaI + KOH was more effective, as MP recovery rates were above 98%, and significantly reduce the solids and vegetable waste present in the samples. NaCl + H₂O₂, NaI + H₂O₂ and ZnCl₂ + H₂O₂ treatments also obtained efficiencies in MP extraction, however, H₂O₂ could not completely digest the solids present in the samples, being collected together with the MP. On the other hand, combinations between NaI + HNO₃ and between ZnCl₂ + KOH should be avoided as the reaction can generate toxic gases and crystallize the sample, resulting in material loss. Thus, this work contributes to the understanding of the commonly employed methodologies, as well as indicating the main adversities that occur during laboratory analysis, indicating some adjustments that can be made to prevent MP loss.

Keyword: Polymer. Degradation. Density. Pollutant.

1 INTRODUÇÃO

A produção de materiais poliméricos aumentou exponencialmente nos últimos anos, chegando a uma produção de 390,7 milhões de toneladas em 2021 (PLASTIC EUROPE, 2021). Os materiais poliméricos proporcionam grandes benefícios para muitas indústrias e para nosso cotidiano. Contudo, o descarte indiscriminado tem gerado grandes avarias em todo o planeta (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). A baixa degradabilidade dos polímeros aliada com a alta produção e a falta de um gerenciamento sobre os resíduos sólidos resultaram no acúmulo de detritos plásticos no meio ambiente (KAZA et al., 2018). Além dos polímeros de grande porte (macroplásticos), um novo contaminante tem emergido nas últimas décadas sendo denominado como microplástico (MP) (HONG et al., 2021). O MP é uma partícula polimérica cujo tamanho não ultrapassa os 5 mm (ANDRADY, 2017). De acordo com sua origem, o MP pode ser dividido em primário ou secundário. O MP primário é produzido em uma faixa micrométrica para uso direto ou como matéria-prima de outros produtos. Já o MP secundário é o resultado da fragmentação dos macroplásticos através da degradação por meio de mecanismos abióticos e bióticos (KAUR et al., 2022).

Os MPs são considerados contaminantes emergentes, pois afetam todo o ciclo de vida no planeta. Desta forma, o MP está alterando a estrutura físico-química de diversos ecossistemas, modificando a microbiota e causando impactos físicos e tóxicos em diversos seres vivos (JIA et al., 2022; LOURENÇO et al., 2021; ZHU et al., 2018). Normalmente, durante a produção dos polímeros, alguns aditivos são inseridos na cadeia polimérica para melhorar as propriedades do material, contudo, à medida que o MP é degradado, esse aditivo é lixiviado para o meio circundante (HATJE; DA CUNHA; DA COSTA, 2018). O MP também consegue adsorver poluentes orgânicos e metais pesados. Assim, todas as substâncias adsorvidas pelo MP podem ser transferidas para o organismo dos seres vivos infectados, além de serem bioacumuladas ao longo da cadeia trófica (LWANGA et al., 2017a).

Diante disso, pesquisas que visam à identificação e quantificação de MP em diferentes localidades têm crescido nos últimos anos. Diversos métodos foram propostos, contudo, não há nenhuma metodologia padronizada. Geralmente as metodologias são divididas em coleta, degradação da matéria orgânica, extração do MP, filtração e identificação. Comumente, a extração do MP é executada por meio de soluções hipersalinas que visam o aumento da densidade na amostra para posterior coleta do material sobrenadante (CRICHTON et al., 2017; DODSON et al., 2020) Assim, o MP é facilmente flotado, pois a maioria dos polímeros possui

baixa densidade. Por outro lado, outros materiais podem ser coletados no processo, sendo necessário a extração deste material (PFEIFFER; FISCHER, 2020).

A presença de material biogênico é comum em amostras de solo, sedimentos e lodo. Contudo, a presença destes sólidos compromete a veracidade dos resultados, pois dificultam na identificação e quantificação do MP, podendo subestimar a poluição microplástica de um determinado ambiente (KARAMI et al., 2017). Normalmente, a degradação é feita a partir da introdução de reagentes ácidos, alcalinos, oxidantes ou enzimáticos (CATARINO et al., 2017; DUAN et al., 2020; GULIZIA et al., 2022; SANTANA et al., 2022). Contudo, tais reagentes podem afetar a estrutura do polímero, influenciando na extração do MP (STOCK et al., 2019).

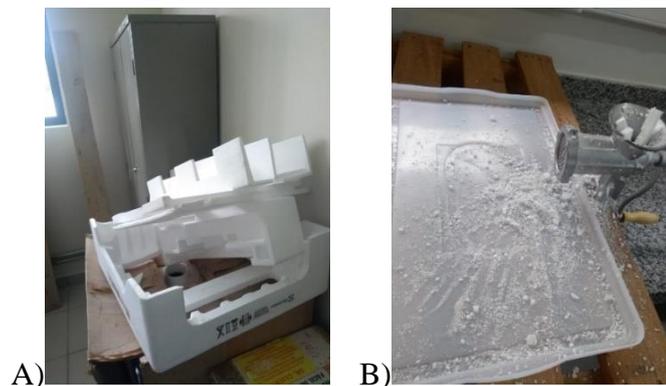
O objetivo do presente estudo é avaliar diferentes metodologias aplicadas para extração de MP, buscando identificar um tratamento com a melhor eficiência na extração de MP e que não prejudique a estrutura físico-química do polímero.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras de microplástico

As partículas de poliestireno expandido (EPS) foram obtidas a partir da moagem de embalagens alimentícias e de eletrodomésticos (FIGURA 1A). Para isso, um moinho manual com abertura dos furos de 7 mm foi utilizado (FIGURA 1B). Optou-se por trabalhar com uma faixa de tamanho variando de 0,075 mm a 0,5 mm. Desta forma, as partículas resultantes da moagem foram peneiradas em uma peneira com malha de 0,5 mm e 0,075 mm, respectivamente. Assim, o material retido na primeira peneira e o material permeado na segunda peneira foram descartados.

Figura 1 –A) Embalagens utilizadas B) Moagem das embalagens



Fonte: Do autor (2022)

2.2 Amostras de sólidos

As amostras de sólidos foram compostas por casca de árvore e folhas trituradas (MO) e solo (MI). O solo foi coletado na Universidade Federal de Lavras, com auxílio de uma cavadeira, na profundidade de um metro. De acordo com a análise granulométrica, realizada conforme a NBR 7.181, o solo coletado apresentou características do tipo franco siltoso, sendo composto por 21% de argila, 48% de silte e 29% de areia (APÊNDICE A).

2.3 Preparação das amostras

Três tipos de amostras foram preparadas. A primeira continha somente microplástico (MP), a segunda continha amostras de sólidos (SMP) e a terceira continha ambos os materiais (CMP). As amostras foram replicadas em triplicata em todas as etapas metodológicas. A Tabela 1 demonstra as proporções utilizadas em cada amostra.

Tabela 1 - Quantidade de material utilizado em cada amostra

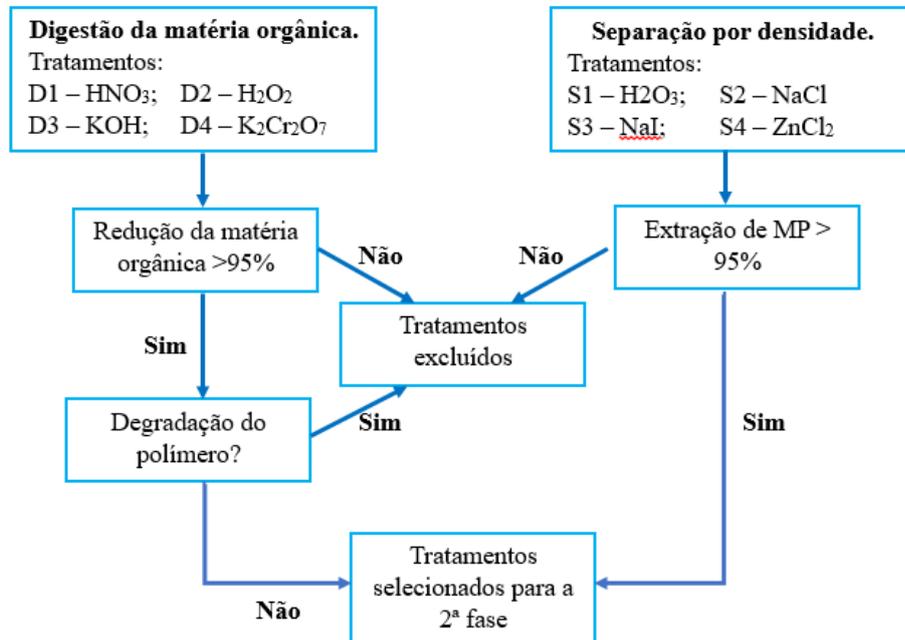
Amostras	MI	MO	MP	Massa total
MP	0 g	0 g	0,02 g	0,02 g
SMP	1,0 g	0,5 g	0	1,50 g
CMP	1,0 g	0,5 g	0,02 g	1,52 g

Fonte: Do autor (2022)

2.4 Fase I: Exclusão de metodologias não adequadas

Neste estudo preliminar, quatro metodologias empregadas na digestão de matéria orgânica (DMO) e quatro metodologias empregadas na separação por densidade (SPD) foram testadas. A Figura 2 demonstra o fluxograma para a seleção das melhores metodologias que serão replicadas na fase II.

Figura 2 - Fluxograma para a seleção dos tratamentos mais eficientes



Fonte: Do Autor (2022)

2.4.1 Digestão da matéria orgânica

A tabela 2 descreve resumidamente as metodologias utilizadas para a degradação da matéria orgânica das amostras.

Tabela 2 - Resumo dos métodos de degradação da matéria orgânica

Metodologias	D1	D2	D3	D4
Reagentes	HNO ₃ (69%)	H ₂ O ₂ (30%) + FeSO ₄	KOH (10%)	K ₂ Cr ₂ O ₇
Quantidade	10 ml	20 ml / 20 ml	50 ml	10 ml/ 25ml
Temperatura	60° C	60° C	60° C	60° C
Tempo	20 min + repouso de 24 h em TA	30 min + repouso de 24 h em TA	24 h	24 h
Equipamento	Agitador magnético	Agitador magnético	Estufa	Estufa

Fonte: Do autor (2022)

2.4.1.1 Tratamento D1: Ácido nítrico (HNO₃)

O tratamento D1, adaptado de Karami et al. (2017), consiste na adição de 20 ml de HNO₃ às amostras, sendo aquecido durante 20 minutos em uma chapa aquecedora, a uma temperatura de 60° C. Em seguida, as amostras ficaram em repouso durante 24 horas em temperatura ambiente.

2.4.1.2 Tratamento D2: Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

O tratamento D2 foi adaptado de Masura et al. (2015) no qual 20 ml de H₂O₂ (30%) e 20 ml da solução Fe(II) a 0,05 M foram adicionados aos recipientes de vidro contendo as amostras. A solução de Fe(II) foi preparada com 7,5 g de FeSO₄ · 7H₂O (278,02 g/mol), 500 mL de água e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após a mistura dos reagentes com o material de estudo, a amostra permaneceu inerte durante 5 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi transferida para uma chapa aquecedora por 30 minutos a uma temperatura de 60° C. Após o tempo de aquecimento, o recipiente foi removido e mantido à temperatura ambiente por 24 horas.

2.4.1.3 Tratamento D3: Hidróxido de potássio (KOH)

A solução de KOH foi preparada na proporção de 100g de KOH para cada 1 litro de água destilada. Desta forma, foram adicionados 50 ml da solução nas amostras. Posteriormente, a amostra foi mantida em uma estufa com temperatura de 60°C por 24 horas.

2.4.1.4 Tratamento D4: Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇)

A solução digestora e a solução catalítica foram adaptadas do Standard Methods 5220D (APHA, 1998). Na solução digestora foram adicionados 4,903 g de K₂Cr₂O₇ em 0,5L de água destilada. Posteriormente, 167mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) foram adicionados à solução. Por fim, água destilada foi adicionada à solução até completar 1 L. Na solução catalítica, 10,12 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄) foram adicionados em 1000 ml de H₂SO₄.

Diante disso, 10 ml da solução digestora e 25 ml da solução catalítica foram adicionados às amostras. Em seguida, as amostras foram mantidas em estufa durante 24 h a uma temperatura de 60° C.

2.4.2 Extração por densidade

Para a extração de MP, três soluções hipersalinas e uma solução contendo água destilada foram preparadas. Na Tabela 3 são mostrados as soluções utilizadas e suas respectivas densidades.

Tabela 3 - Soluções aplicadas para a extração de MP

Tratamentos	Soluções	Densidade (g.cm ⁻³)
S1	H ₂ O	1,0
S2	NaCl	1,2
S3	NaI	1,5
S4	ZnCl ₂	1,4

Fonte: Do autor (2022)

2.4.3 Filtração

O processo de filtração foi aplicado após todos os tratamentos SPD e/ou após os tratamentos DMO. Com o auxílio de um pedaço de papel filtro (porosidade 10 µm) aderido a uma colher de aço inoxidável, o material sobrenadante gerado após os tratamentos foi conduzido para um filtro de celulose com porosidade de 10 µm inserido em um funil de Büchner acoplado a uma bomba a vácuo, sob uma pressão de 5 mmHg. O material contido na colher foi transferido para o funil por meio da incidência de água destilada. Em seguida, a amostra foi mantida em uma estufa a uma temperatura de 60 °C por 12 horas. Após a secagem, as amostras foram pesadas em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais.

2.4.4 Taxa de extração

As taxas de extração foram calculadas em cada fase. Deste modo, a eficiência foi calculada pela equação 1:

$$Eficiência(\%) = \left(\frac{mf2 - (mf1 + (mf1 * k1))}{mp} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde mf1 corresponde a massa seca do papel filtro antes da filtração, o mf2 corresponde a massa seca do papel filtro após a filtração, o mp corresponde a massa do microplástico e/ou sólidos previamente inseridos nas amostras.

O coeficiente k_1 foi obtido a partir da alteração da massa do papel filtro após a filtração individual de cada tratamento. Assim, cada solução utilizada nas etapas SPD e DMO foi filtrada. Desta forma, o valor da diferença entre o papel filtro após a filtração e o papel filtro antes da filtração corresponde ao valor de k_1 .

2.4.5 Análise morfológica do MP

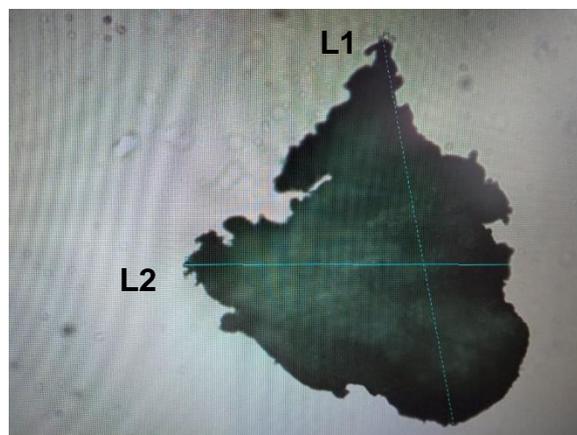
Este processo tem o intuito de analisar alterações morfológicas dos polímeros após o contato com os reagentes utilizados na etapa DMO. Deste modo, as micropartículas de EPS foram analisadas antes e após o tratamento com os agentes químicos.

O processo de digestão foi realizado conforme o item 2.4.1. No entanto, cada partícula foi disposta em um tubo de ensaio contendo 1 ml das soluções avaliadas. Um bloco digestor foi utilizado para o aquecimento dos tubos de ensaio que continham os tratamentos D1 (HNO_3) e D2 (H_2O_2), enquanto os tubos que continham os tratamentos D3 (KOH) e D4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) permaneceram na estufa.

2.4.5.1 Microscopia ótica

As partículas de EPS foram mensuradas antes e após os tratamentos de digestão com o auxílio de um microscópio conectado ao software Win CELL-PRO V 2001, o qual foi utilizado para medir cada MP. Duas dimensões de cada MP foram medidas, conforme exemplificado na Figura 3.

Figura 3 - Mensuração do microplástico



Fonte: Autor, 2022

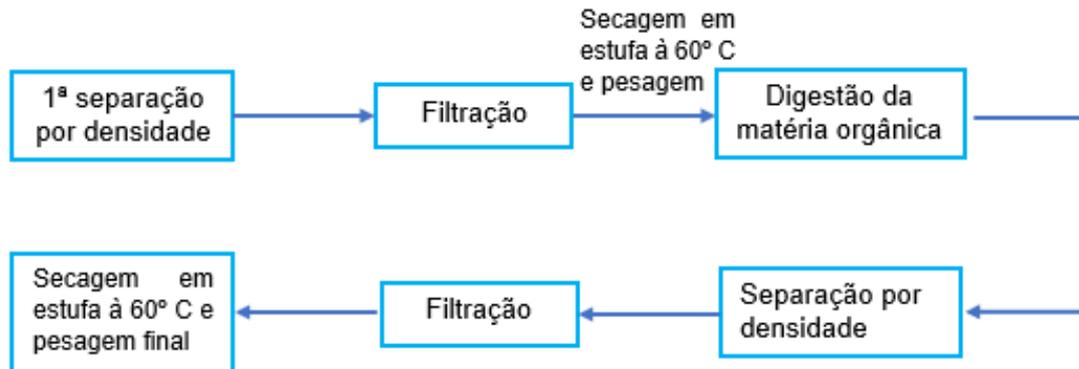
2.4.5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as composições químicas do microplástico antes e após os tratamentos. Os fragmentos de cada amostra foram analisados na faixa de 400 a 2000 cm^{-1} de um espectrômetro Raman equipado com um laser operando como fonte de excitação, com comprimento de onda de 532 nm e potência de 1mW.

2.5 Fase II: Determinação da metodologia ideal para a extração de MP

A segunda fase consiste em fazer a combinação dos tratamentos SPD com os tratamentos DMO que obtiveram as melhores eficiências na fase I. Desta forma, as metodologias foram empregadas conforme ilustrado na Figura 4. Pelo fato da amostra possuir alto teor de sólidos, duas filtrações foram executadas.

Figura 4 – Esquema metodológico para extração de MP



Fonte: Do Autor (2022)

A primeira filtração foi executada conforme descrito no item 2.4.3. Contudo, após decorrido o tempo da digestão da matéria orgânica, as soluções SPD foram inseridas diretamente nos recipientes que continham as amostras e as soluções DMO. Assim, novos valores de k_1 foram encontrados.

2.6 Análise estatística

As análises estatísticas foram conduzidas com um nível de significância de 5%. O teste de Shapiro-Wilk foi empregado para avaliar a normalidade dos dados. Para dados com

distribuição paramétrica, aplicamos o teste F e, em seguida, o teste Tukey para identificar diferenças entre os tratamentos.

No caso de amostras não paramétricas, foram utilizados dois testes distintos. O teste de Wilcoxon foi empregado para analisar a redução das dimensões do polímero antes e após o tratamento DMO. O teste de Kruskal-Wallis foi utilizado para comparar mais de dois grupos independentes, seguido pelo teste de Dunn para identificar diferenças significativas entre os tratamentos.

2.7 Prevenção de contaminação

Após a coleta, o solo passou por um pré-tratamento, no qual uma solução de NaI ($1,5 \text{ g.cm}^{-3}$) foi inserida na amostra. Todo o material sobrenadante foi coletado e descartado para evitar possíveis contaminações de microplásticos provenientes do ambiente.

Para prevenir contaminação, todas as vidrarias foram lavadas com detergente e uma solução de limpeza de HCl diluído em água destilada (1:10), sendo finalmente secas em estufa. Jaleco de algodão, luvas de látex e máscaras faciais foram utilizados durante os experimentos. As bancadas foram higienizadas com álcool 70% antes do início das análises. Durante os procedimentos, as janelas permaneceram fechadas, os ventiladores desligados e as vidrarias contendo as amostras foram vedadas com papel alumínio para evitar contaminação. O papel filtro, após a filtração, foi colocado em placas de Petri para impedir a contaminação durante a secagem na estufa.

Os papéis filtros foram mantidos em estufa por uma hora a uma temperatura de 60°C antes da pesagem inicial. Após a secagem, todos os papéis filtros foram transferidos para um dessecador. Além disso, todas as soluções utilizadas neste estudo foram filtradas individualmente para avaliar a influência dos sais na massa das amostras..

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Separação por densidade

A separação por densidade é amplamente utilizada na extração de MP. Basicamente, a supersaturação eleva a densidade das soluções, permitindo a recuperação de polímeros com diferentes densidades por meio da flotação, enquanto materiais mais densos sedimentam. Entretanto, é necessário cautela ao realizar a filtração com soluções supersaturadas, pois parte

do soluto pode acumular no filtro, superestimando a massa da amostra. Por esse motivo, um estudo preliminar foi conduzido para verificar um possível aumento na massa do papel filtro após a filtração individual das soluções hipersalinas. Em média, a massa do papel filtro aumentou em 1,69%, 4,92%, e 29,37% para os tratamentos S2 (NaCl), S3 (NaI), e S4 (ZnCl₂), respectivamente. O tratamento S1 (H₂O) apresentou uma variação de 0,12%, indicando que a água destilada não influencia no peso final do papel filtro. Essas taxas foram utilizadas como coeficiente de correção (k₁) na massa inicial dos papéis filtros, conforme apresentado na Tabela 4, que mostra os resultados obtidos após os tratamentos avaliados.

Tabela 4 – Eficiência dos tratamentos após a extração por densidade

Tratamentos	Amostras		
	MP	SMP	CMP
S1 (H ₂ O)	98,25% ± 0,41% a	12,67% ± 1,05% a	12,63% ± 0,73% a
S2 (NaCl)	99,01% ± 0,27% ab	20,88% ± 1,40% b	20,57% ± 1,2% b
S3 (NaI)	99,55% ± 0,17% b	20,83% ± 0,13% b	20,63% ± 1,35% b
S4 (ZnCl ₂)	99,45% ± 0,26% b	26,08% ± 0,12% c	27,84% ± 0,53% c

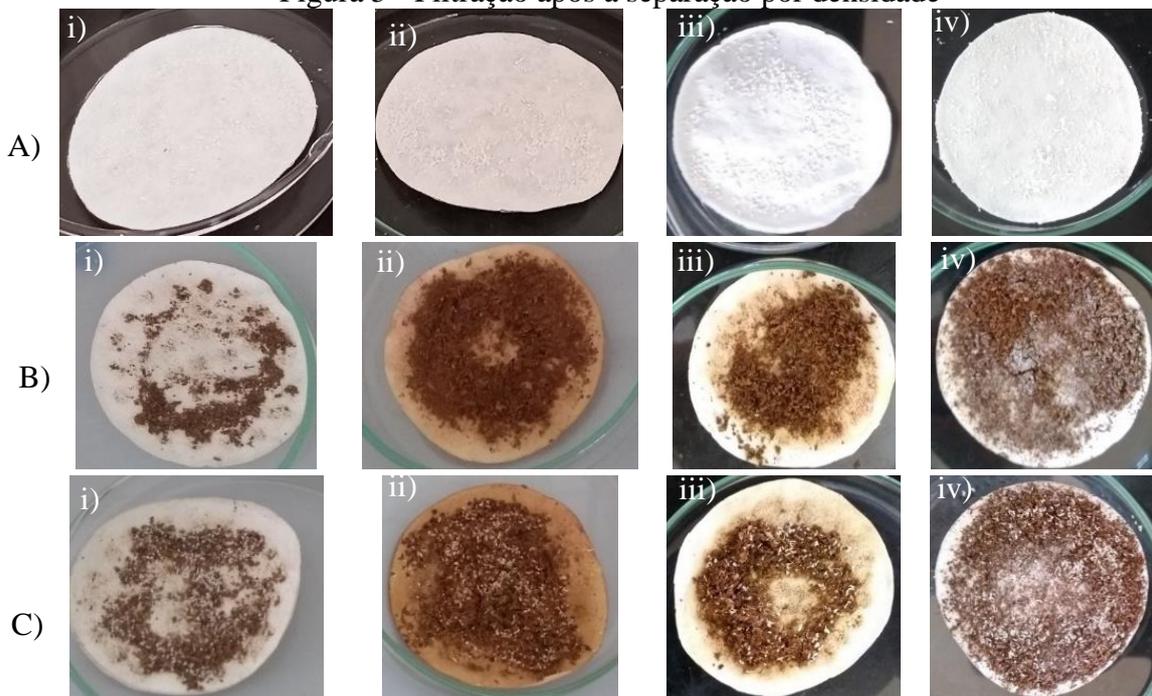
Nota: * Os resultados são mostrados a média e o desvio padrão de três réplicas; **Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias apresentadas (Teste F e post-hoc de Teste Tukey, p<0,05);

Fonte: Do autor (2022)

Todos os tratamentos resultaram em altas taxas de recuperação nas amostras de MP devido à baixa densidade do EPS. No entanto, diferenças significativas foram observadas nas amostras SMP. O tratamento S1 (H₂O) extraiu a menor porção de sólidos devido à baixa densidade (1,0 g.cm⁻³) da solução empregada. Apesar da solução S3 (NaI) ter uma densidade maior em comparação com a solução S4 (ZnCl₂), a taxa de extração de sólidos foi maior no tratamento S4. Esses resultados podem estar associados à tensão superficial (γ) das soluções, onde a solução de ZnCl₂ (1,4 g.cm⁻³) apresentou $\gamma = 15 \times 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$, enquanto o NaI (1,5 g.cm⁻³) possui uma $\gamma = 1 \times 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$ (LI et al., 2018). Stolte et al. (2015) explicam que a tensão superficial contribui para a flotação de grãos de sedimentos, sendo mais atuante em partículas micrométricas. Neste estudo, o solo coletado foi classificado como franco-siltoso, composto por 21% de argila, 48% de silte, e 29% de areia (APÊNDICE A). Portanto, o solo é constituído principalmente por partículas com granulometria inferior a 0,06 mm. A tensão superficial ocasionada pelos tratamentos suspendeu parte dos sólidos, que foram posteriormente coletados, aumentando a massa do papel filtro. Simultaneamente, as amostras CMP apresentaram resultados semelhantes às amostras SMP, visto que aproximadamente 98,70% da massa da amostra é constituída por sólidos. A Figura 5 ilustra a situação dos filtros após a filtração.

De acordo com Irish, MCarroll e Young (1963), o $ZnCl_2$, quando dissolvido em água, pode liberar íons $ZnCl_4.(H_2O)_2^{-2}$ na solução. Normalmente, esses íons são hidrolisáveis e formam precipitados floculentos brancos com alta densidade (LI et al., 2018). Assim, o tratamento S4 obteve uma aparência mais viscosa, resultando na obstrução dos poros do papel filtro. Conforme ilustrado nas Figuras 5B iv e 5C iv, um precipitado branco ficou aderido ao filtro após a filtração com o tratamento S4. Jaafar et al. (2020) também evidenciaram a formação de uma camada de cristal depositada no papel filtro, além de confirmarem a presença de zinco e cloro aderidos à superfície do PET, o que levou à leitura destes compostos na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa camada, além de aumentar a massa extraída do papel filtro, conduziu ao aumento na pressão de trabalho da bomba a vácuo, que foi ajustada para 20 mmHg.

Figura 5 - Filtração após a separação por densidade



Legenda: amostras: A) MP, B) SMP, C) CMP; tratamentos: i) S1 (H_2O), ii) S2 ($NaCl$), iii) S3 (NaI) e iv) S4 ($ZnCl_2$).

Fonte: Do autor (2022)

Tanto o tratamento S2 ($NaCl$) quanto o S3 (NaI) apresentaram excelentes taxas de recuperação MP e conseguiram inibir parcialmente a flotação de outros sólidos. Além disso, ambos os tratamentos não resultaram em concentrações elevadas de soluto nos filtros, sendo facilmente permeados durante a filtração. Contudo, Narloch, Gackowska e Wejnerowska (2022) destacam que o NaI reage com os filtros de celulose, tornando-os opacos, o que pode dificultar a identificação visual. Cutroneo et al. (2021) mencionam que os sais NaI e $ZnCl_2$ são

prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, além de serem mais caros que o NaCl. Apesar disso, a solução de NaI pode ser reutilizada após uma filtração, reduzindo o custo do processo (CONSTANT; BILLON; ALARY, 2021).

Soluções salinas de brometo de zinco ($ZnBr_2$) e iodeto de potássio (KI) também são sais promissores para a extração de MP, pois alcançam densidades semelhantes ao NaI, sem supersaturar a solução e precipitar sais, facilitando a lavagem da amostra e a reutilização das soluções após a filtração (AKHBARIZADEH et al., 2021; DEHAUT et al., 2016). Por sua vez, Quinn, Murphy e Ewins (2017) verificaram que $ZnBr_2$, com densidade de $1,71 \text{ g.cm}^{-3}$, obteve taxa de recuperação de PVC, PET, PE, maiores que o NaI.

Durante todos os tratamentos, houve dificuldade na coleta das partículas flotadas, pois a turbulência gerada pela colher movimentou o material sedimentado, ressuspensando-o. Assim, recipientes mais finos e compridos são indicados para esses tratamentos, pois conseguem mitigar a ressuspensão dos sólidos devido à altura entre a superfície e a camada sedimentada. Por outro lado, o papel filtro inserido na colher facilita a coleta do material flutuante, pois as partículas aderem mais rapidamente no filtro, reduzindo o tempo de coleta.

Por fim, em todos os tratamentos, ocorreu a coleta de sólidos, sendo necessária a aplicação de uma etapa de digestão para reduzir a quantidade de matéria orgânica.

3.2. Avaliações dos tratamentos para a digestão do material biogênico

A matéria orgânica presente em amostras ambientais representa um desafio significativo para a identificação visual, método quantitativo comumente utilizado para determinar a abundância e o tipo de MP. Portanto, a presença de um alto teor de matéria orgânica em solos ou sedimentos é considerada a etapa mais desafiadora na extração de MP. Dentre os vários protocolos disponíveis para a digestão de matéria orgânica, o reagente Fenton ($H_2O_2 + Fe(II)$) é o tratamento mais empregado entre os pesquisadores. No entanto, restos vegetais ainda podem ser extraídos após a fase de digestão (DUAN et al., 2020). Neste estudo, avaliamos três tratamentos utilizados na literatura (tratamentos D1, D2 e D3) e outro empregado na degradação de matéria orgânica para a quantificação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (tratamento D4).

As taxas de recuperação foram avaliadas nas amostras SMP, CMP e MP. Nesta etapa, também foi realizada a correção da massa dos papéis filtros, sendo aplicados os coeficientes de correção de 0,51%, 0,32%, 0,81% e 1,02% para os tratamentos D1 (HNO_3), D2 (H_2O_2), D3 (KOH) e D4 ($K_2Cr_2O_7$), respectivamente.

Nas amostras de MP, observou-se diferença significativa entre as eficácias de extração de (EPS) pelos tratamentos (Teste ANOVA; $p < 0,05$). Por meio do teste post-hoc de Tukey, verificou-se que o tratamento D4 diferenciou estatisticamente dos demais protocolos, obtendo também a menor taxa de extração de MP (TABELA 5). Os mesmos resultados foram obtidos nas amostras SMP, onde o tratamento D4 diferenciou significativamente dos demais (Teste ANOVA; $p < 0,05$).

Em geral, em todas as amostras CMP, houve a extração de sólidos juntamente com o MP (FIGURA 6). Observa-se que, após aplicar o Teste Tukey ($p < 0,05$), houve diferenças estatísticas entre os tratamentos, embora seja possível notar visualmente que o tratamento D4 extraiu maiores concentrações de material orgânico após a filtração.

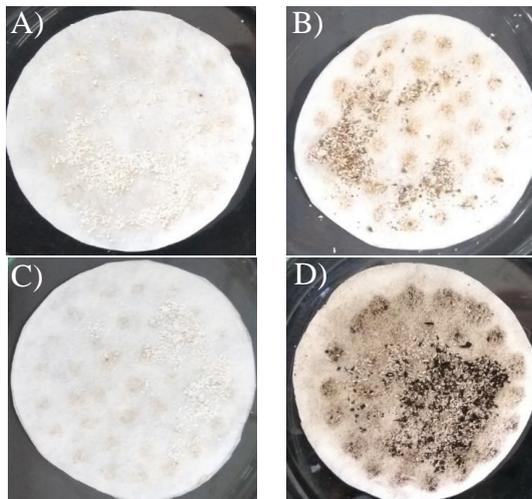
Tabela 5 - Extração da matéria orgânica e/ou do MP por meio dos quatro protocolos de digestão testados

Tratamentos	Amostras		
	MP	SMP	CMP
D1 (HNO ₃)	95,65% ± 1,67 a	2,57% ± 1,59 a	4,73% ± 0,99 ab
D2 ⁺ (H ₂ O ₂)	63% ± 5,42 b		
D2 (H ₂ O ₂)	95,8% ± 1,41 a	1,43% ± 2,31 a	2,49% ± 1,08 a
D3 (KOH)	99,17% ± 0,76 a	0,58% ± 0,21 a	2,95% ± 0,34 a
D4 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	88,91% ± 2,63 c	7,63% ± 0,42 b	6,01% ± 1,8 b

Nota: * Os resultados são mostrados a média e o desvio padrão de três réplicas; **Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias apresentadas (Teste F e post-hoc de Teste Tukey, $p < 0,05$); + Primeira tentativa com tratamento D2.

Fonte: Do autor (2022)

Figura 6 - Material extraído após a filtração: A) D1 (HNO₃); B) D2 (H₂O₂) C) D3 (KOH) e D) D4 (K₂Cr₂O₇)

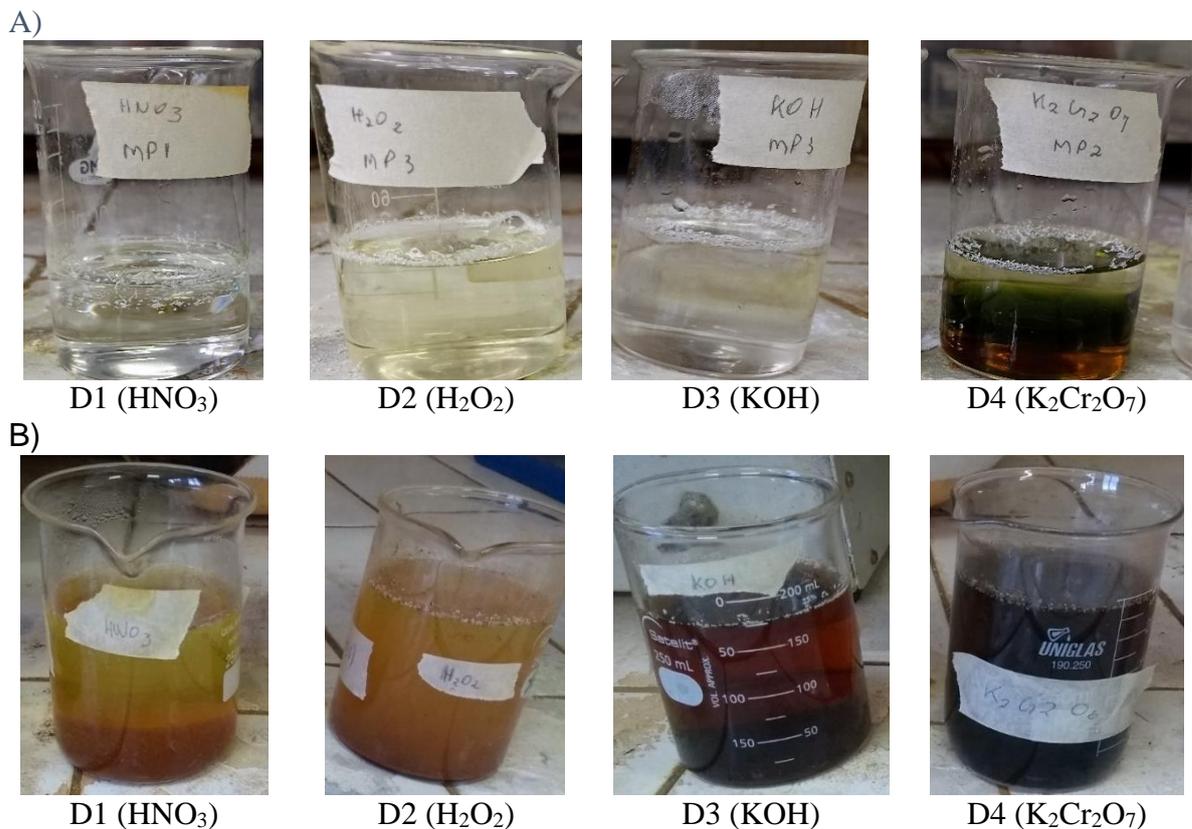


Fonte: Do autor (2022)

A baixa taxa de recuperação de EPS nas amostras MP pode ser explicada pela tonalidade escura observada no protocolo D4, dificultando a visibilidade para extrair as partículas

(FIGURA 7A). Além da opacidade, grande parte do material digerido na amostra de CMP ficou em suspensão após o tratamento D4 (FIGURA 7B). A baixa degradabilidade pode estar associada à temperatura empregada na metodologia. O $K_2Cr_2O_7$ é um reagente oxidativo utilizado para a degradação da matéria orgânica em análises de DQO. Basicamente, o $K_2Cr_2O_7$, quando aquecido, libera oxigênio que reage com o carbono da matéria orgânica, reduzindo-o em dióxido de carbono (CO_2) e água (SALIHU; BAKAR, 2018). O processo descrito pelo Standard Methods 5220D normaliza que a temperatura para o processo seja de $150\text{ }^\circ\text{C}$ (APHA, 1998). Contudo, a metodologia D4 foi conduzida sob temperatura mais baixa, uma vez que alguns polímeros possuem ponto de fusão e transição vítrea (T_g) menores que $150\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, a temperatura aplicada pode não ter sido suficiente para a oxidação da matéria orgânica presente nas amostras. A densidade também pode estar associada a suspensão dos sólidos, uma vez que, após o tratamento D4, a densidade da solução correspondeu a $1,32\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Figura 7 - Tonalidade das amostras após a adição dos reagentes, A) Amostras MP e B) amostras CMP



Fonte: Do autor (2022)

O tratamento D2 foi realizado duas vezes para as amostras MP. Inicialmente, todo o volume dos reagentes foi adicionado à amostra. Após o aquecimento, uma reação exotérmica gerou uma espuma densa e gases, resultando no transbordamento da amostra (FIGURA 8).

Dessa forma, apenas 62% da massa das partículas de EPS foram extraídas (TABELA 5). Resultados semelhantes foram observados por Avio, Gorbi e Regoli (2015), Claessens et al. (2013) e Nuelle et al. (2014). Esses autores também verificaram que o material que não foi expurgado ficou aderido à superfície do recipiente, e a remoção não foi possível apenas com enxágue. Devido a reação exotérmica, a temperatura na amostra ultrapassou os 95° C, entrando na faixa da temperatura de transição vítrea (T_g) desse polímero (100°C) (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Figura 8 – Reação exotérmica na amostra do tratamento D2 (H_2O_2)



Fonte: Do autor (2022)

Desta forma, essa metodologia foi replicada novamente, mas a quantidade do reagente Fenton foi inserida gradualmente, possibilitando o controle da reação exotérmica e inibindo a perda de material da amostra. Com isso, a taxa de extração de MP aumentou significativamente (95,8%). A utilização de frascos de vidros maiores também é uma solução para evitar a perda de MP ocorrida durante a reação Fenton.

Apesar da redução significativa dos sólidos contidos nas amostras SMP, ainda houve extração de matéria orgânica. A degradação pode ter sido afetada pela acidificação da amostra ($pH = 0,5$). De acordo com Firak (2019), a reação Fenton atinge sua eficiência máxima quando o pH está na faixa de 2,5 a 3,0. Assim, a alta concentração de íons H^+ promoveu a protonação do H_2O_2 , gerando íons oxônio ($H_3O_2^+$) que são menos reativos (NOGUEIRA et al., 2007).

Além de extrair quase todo o EPS das amostras, o tratamento D3 (KOH) proporcionou a baixa recuperação de sólidos. O resultado pode ser explicado pela baixa densidade ($1,05 \text{ g.cm}^{-3}$) ocorrida no tratamento, que possibilitou a sedimentação dos sólidos mais densos e

proporcionou a flotação do EPS. Contudo, outros polímeros devem ser testados com essa metodologia, visto que o EPS tem densidade de $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ (SILVA, 2013). Por outro lado, Herrera et al. (2018) e Hurley et al. (2018) obtiveram taxas de degradação abaixo de 35% das amostras ricas em material vegetal. Pfeiffer e Fischer (2020) salientam que a digestão com KOH é menos eficaz em materiais de origem vegetal (folhas, madeira e algas). Hurley et al. (2018) explicam que a celulose, hemicelulose e lignina, presentes na estrutura de plantas e algas, são resistentes ao tratamento com KOH.

De acordo com Thiele, Hudson E Russell (2019) o KOH não apresenta grande preocupação à saúde humana, além de ser mais acessível financeiramente do que outros reagentes químicos. Além disso, Karami et al. (2017) recomendam a utilização desta metodologia para a digestão de biofilmes e tecido animal. Para isso, Pfeiffer e Fischer (2020) alertam sobre possíveis reações de saponificação, ou seja, a reação entre a solução alcalina e o triglicerídeo do tecido do animal resultam na formação um sal de ácido carboxílico (sabão) e glicerol. Esse processo pode aumentar a viscosidade do meio, reduzindo assim, a eficiência na etapa de filtração devido ao entupimento do filtro ou pelo aprisionamento de MP, o que dificulta a flotação do material (DAWSON; MOTTI; KROON, 2020).

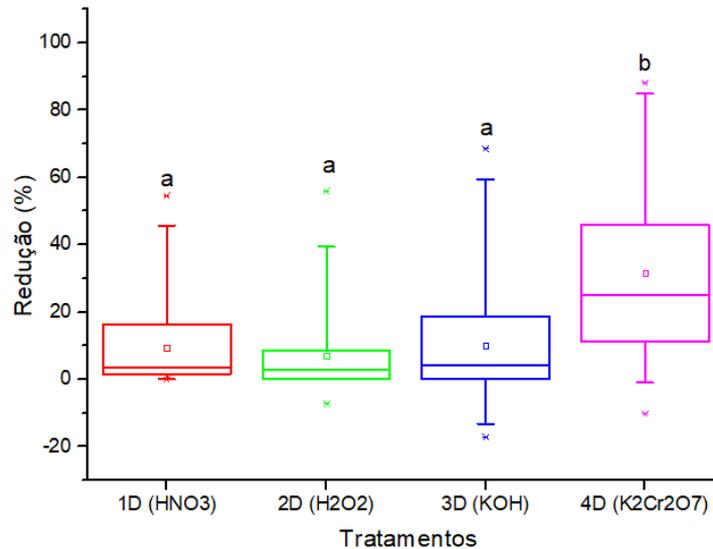
O EPS também foi submetido a tratamentos para verificar a estabilidade contra os reagentes aplicados. Assim, 25 partículas foram testadas, individualmente, por tratamento. Contudo, após a adição dos reagentes, somente 19, 22, 23 e 18 partículas foram recuperadas nos tratamentos D1 (HNO_3), D2 (H_2O_2), D3 (KOH) e D4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), respectivamente. Essa perda pode ter ocorrido durante o manuseio do MP, desta forma, o material extraviado não foi contabilizado para aplicação estatística.

Em todos os tratamentos houve variação nas dimensões dos MPs (teste de Wilcoxon, $p < 0,05$), sendo $9,40\% \pm 12,63\%$, $6,90\% \pm 11,71\%$, $9,97\% \pm 19,2\%$ e $31,55\% \pm 24,89\%$ para os tratamentos D1, D2, D3 e D4, respectivamente. Entretanto, somente o tratamento D4 diferenciou estatisticamente dos demais (teste Kruskal Wallis; $p < 0,05$) (FIGURA 9). As imagens microscópicas mostraram que a maioria dos microplásticos manteve sua integridade após a digestão (APÊNDICE B), contudo, mudanças visuais no tamanho e forma dos polímeros foram observadas com maior intensidade nas partículas submetidas ao tratamento D4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) constituinte no tratamento D4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) pode ter sido um dos fatores para a redução do tamanho das partículas de EPS. De acordo com Zhu (1997), o H_2SO_4 atua na diminuição da massa molar, provocando a cisão da cadeia polimérica. Em algumas partículas, principalmete sob o tratamento D3 (KOH), houve um ligeiro aumento nas

dimensões do MP após o tratamento. Duan et al. (2020) explicam que o aumento de peso e tamanho podem ser resultado do relaxamento da estrutura do polímero, do aprisionamento de moléculas de água ou pelo resíduo do KOH após a evaporação da água.

Figura 9 - Taxa de redução nas dimensões dos MPs



Nota: *A linha grossa central de cada caixa designa a mediana, a altura da caixa mostra o intervalo interquartil, as hastes indica m os valores máximos e mínimos, o quadro no centro representa a média e os asteriscos (*) são os outliers; **Letras diferentes indicam diferenças significativas (Teste Kruskal-Wallis; $p < 0,05$).

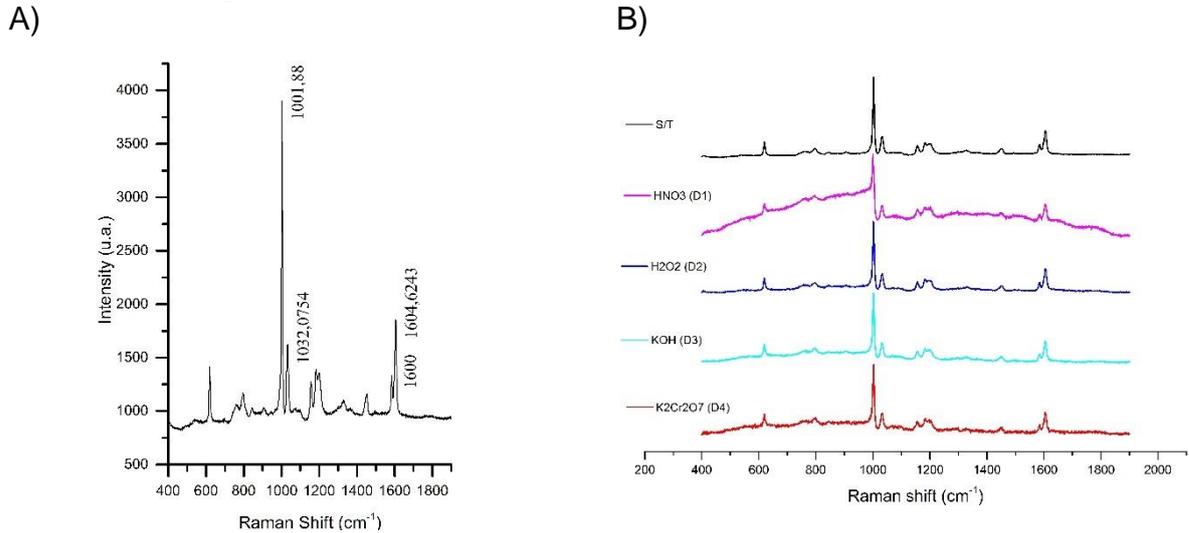
Fonte: Do autor (2022)

Por fim, a análise morfológica dos polímeros é muito importante na pesquisa da poluição por MP. Para determinar se houve impacto na estrutura do MP, o espectro Raman (FIGURA 10A e 10B) foi utilizado antes e após os tratamentos. Os resultados mostram que não houve efeito na composição dos microplásticos. O tratamento D1 apresentou uma luminescência durante a espectroscopia, contudo, a relação da área integrada entre os picos 1001 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} não diferenciou do EPS não tratado (S/T) e dos outros tratamentos. Assim, a relação foi equivalente a 1,01, 0,96, 0,98, 0,99 e 1,01 para os tratamentos S/T, D1, D2, D3 e D4, respectivamente.

Por outro lado, Gulizia et al. (2022) verificaram a formação de grupos do tipo aromático- $\text{N}=\text{O}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$ nas moléculas do PS após o tratamento com HNO_3 . Pfeiffer e Fischer (2020) explicam que a modificação molecular é mais proeminente quando o PS é tratado à 60°C , além disso, os fragmentos ficaram descoloridos e deteriorados, ou seja, com rachaduras na superfície. Outros estudos também relatam a degradação parcial de outros polímeros sintéticos, como PE, PP e PVC pelo HNO_3 (DEHAUT et al., 2016; KARAMI et al., 2017; PFEIFFER; FISCHER, 2020). De acordo com Wang et al. (2009) o tratamento com H_2O_2 pode decompor a cadeia

alifática do PS, ocasionando em um leve aumento nos grupos fenol, carbolina e éter. Por sua vez, Karami et al. (2017) observaram diferenças na nitidez do pico correspondente à respiração do anel.

Figura 10 – A) Determinação dos picos do EPS S/T no raman e B) Resultado da estrutura do EPS após cada tratamento



Fonte: Do autor (2022)

Em resumo, o protocolo D4 ($K_2Cr_2O_7$) ocasionou a degradação do polímero e não obteve taxas de recuperação aceitáveis (<95%). Desta forma, somente os tratamentos D1 (HNO_3), D2 (H_2O_2) e D3 (KOH) foram replicados na fase II deste trabalho.

3.3. Seleção da metodologia mais eficiente

As amostras de solo e sedimento são constituídas por um alto teor de material orgânico e inorgânico. A aplicação de uma etapa preliminar para remover os sólidos é essencial, pois aumenta a eficiência dos reagentes degradativos. Duan et al. (2020) observaram que o alto teor de serapilheiras (5g) conduziu à ineficiência do processo de degradação, enquanto menores quantidades (0,5 g) influenciaram em uma degradação mais efetiva. Outro ponto relevante é a redução no volume de reagentes conforme a quantidade de sólidos diminui. Por isso, uma fase preliminar de separação por densidade foi aplicada nas metodologias.

Conforme exposto anteriormente, todos os protocolos utilizados na etapa SPD e três protocolos da etapa DMO apresentaram condições aceitáveis para serem replicados nesta segunda fase. Assim, 12 combinações foram executadas nas amostras MP, SMP e CMP para determinar as metodologias mais eficientes. A tabela 6 expõe as combinações metodológicas

com seus respectivos coeficientes de correção (K1). O k1 da 1ª SPD corresponde aos valores descritos no item 3.1 enquanto o k1 descrito na tabela 6 refere-se a 2ª SPD que foi inserida diretamente nas amostras que continham os reagentes da DMO.

Tabela 6 – Combinações entre os tratamentos

Combinações	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
1ª SPD	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S4	S4	S4
DMO	D1	D2	D3	D1	D2	D3	D1	D2	D3	D1	D2	D3
2ª SPD	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S4	S4	S4
Coeficiente k1 (%)	0,26	0,42	0,92	0,43	0,72	1,02	0,12	2,52	3,60	19,04	25,06	39,16

Legenda: Separação por densidade: S1 – H₂O, S2 – NaCl, S3 – NaI, S4 – ZnCl₂; degradação da matéria orgânica: D1 – HNO₃, D2 – H₂O₂, D3 – KOH; DMO – degradação da matéria orgânica; SPD – Separação por densidade.

Fonte: Do Autor (2022)

As taxas de recuperação de MP encontradas na 1ª filtração foram coniventes com os resultados obtidos no item 3.1. Conforme a tabela 7, todas as soluções das amostras MP obtiveram taxas de extração acima de 98%, enquanto nas amostras SMP e CMP houve a redução significativa dos sólidos. O material recuperado na 1ª filtração foi extraído do papel filtro e inserido em um béquer para a introdução dos reagentes degradativos.

Tabela 7 – Eficácia dos tratamentos após a primeira extração por densidade

Tratamentos	Amostras		
	MP	SMP	CMP
S1 (H ₂ O)	98,75% ± 0,36% a	11,78% ± 1,12% a	12,37% ± 0,49% a
S2 (NaCl)	98,94% ± 0,22% a	19,45% ± 1,21% b	20,11% ± 1,08% b
S3 (NaI)	99,68% ± 0,11% b	20,12% ± 0,18% b	20,44% ± 1,26% b
S4 (ZnCl ₂)	99,37% ± 0,34% ab	27,42% ± 0,32% c	28,14% ± 0,87% c

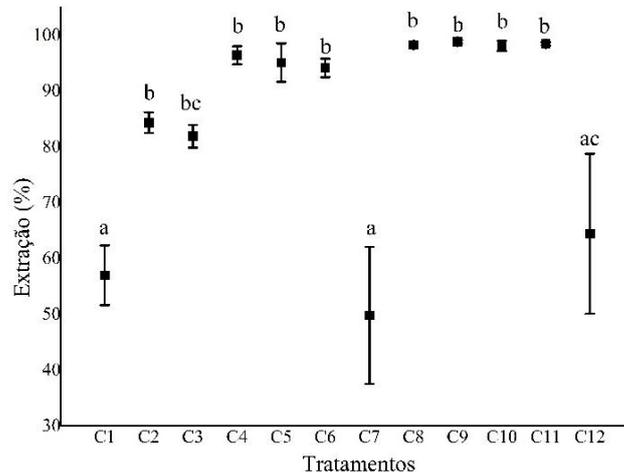
Nota: * Os resultados são mostrados a média e o desvio padrão de três réplicas; **Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias apresentadas (Teste F e post-hoc de Teste Tukey, p<0,05);

Fonte: Do autor (2022)

As soluções da 2ª SPD foram inseridas diretamente nos recipientes que continham as amostras e os reagentes da DMO. Nas amostras MP, os tratamentos C1 (H₂O + HNO₃), C2 (H₂O + H₂O₂), C3 (H₂O + KOH), C7 (NaI + HNO₃) e C12 (ZnCl₂ + KOH), obtiveram taxas de

extração abaixo de 85% (Figura 11), contudo, somente C1, C7 e C12, diferenciaram estatisticamente dos outros tratamentos (Teste ANOVA; $p < 0,05$).

Figura 11 - Taxas de extração das amostras MP após os tratamentos



Nota: * Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos (Teste F e post-hoc de Teste Tukey, $p < 0,05$). ** Os quadrados sólidos e barras representam médias e desvios padrão, respectivamente.

Fonte: Do autor (2022)

Apesar da baixa densidade do EPS, o tratamento C1 ($H_2O + HNO_3$) recuperou somente $57,01\% \pm 5,35\%$ das partículas. Durante o experimento, a densidade da solução não ultrapassou $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$, contudo Donaldson e Anderson (1999) explicam que o HNO_3 influencia na redução da tensão superficial da água, o que pode ter conduzido a sedimentação do EPS (figura 12A). Por outro lado, o tratamento C12 ($ZnCl_2 + KOH$) extraiu somente $64,44\% \pm 14,32\%$, pois a combinação resultou no afloramento de uma substância branca que obstruiu a flotação do MP (Figura 12C). Jaafar et al. (2020) explicam que a reação estequiométrica entre KOH e $ZnCl_2$ produz hidróxido de zinco $Zn(OH)_2$, que formou uma quantidade considerável de precipitado.

O tratamento C7 resultou em uma reação exotérmica quando o NaI foi misturado ao HNO_3 . A quebra de ligações promoveu reações exotérmicas que elevaram a temperatura da amostra em até $90^\circ C$. Um dos possíveis produtos desta reação é a geração de nitrato de sódio ($NaNO_3$), que ficou cristalizado ao fim da reação de neutralização (Figura 13). O $NaNO_3$ na solução resultou no aprisionamento do MP, tornando o tratamento C7 o menos eficiente ($49,81\% \pm 14,32\%$). Além disso, a coloração escura dificultou a visualização do material flotado (Figura 12b).

As taxas de extração de EPS aumentaram à medida que os sais mais densos eram inseridos nas amostras. Assim, as médias para os tratamentos C8 (NaI + H₂O₂), C9 (NaI + KOH), C10 (ZnCl₂ + HNO₃) e C11 (ZnCl₂ + H₂O₂) ficaram acima de 98%. Apesar dos tratamentos C4 (NaCl + HNO₃), C5 (NaCl + H₂O₂) e C6 (NaCl + KOH) terem possibilitado a extração de 96,41% ± 1,6% e 95,10% ± 3,44% e 94,14% ± 1,66%, respectivamente, não houve diferença estatísticas com as demais combinações, sendo uma opção válida e mais barata, visto que o NaCl é o sal mais barato entre os sais testados. Contudo, vale ressaltar, que a densidade máxima atingida pela solução de NaCl, pode não conseguir recuperar polímeros mais densos que 1,2 g.cm⁻³.

Figura 12 -- A) sedimentação do EPS sob o tratamento C1, B) opacidade da amostra após o tratamento C7, C) Formação de um precipitado denso após a mistura do tratamento C12



Fonte: Do autor (2022)

Figura 13 - Cristalização dos reagentes contidos no tratamento C7



Fonte: Do autor (2022)

Com referência as amostras SMP nenhuma metodologia conseguiu extrair 100% dos sólidos (FIGURA 14A). As combinações que foram degradadas com H₂O₂ (C2, C5, C8 e C11)

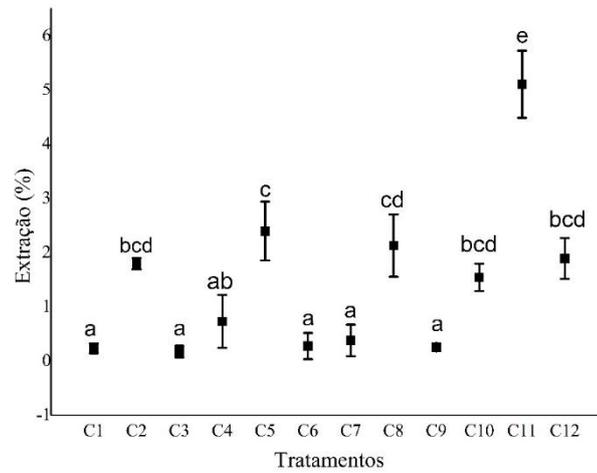
diferenciaram estatisticamente dos demais reagentes degradativos, sendo que, o tratamento C11 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZnCl}_2$) extraiu, aproximadamente, $5,1\% \pm 0,62\%$ de sólidos (Figura 14A). Conforme ilustrado nas imagens do Apêndice C, pôde-se notar que o material extraído dos tratamentos com H_2O_2 eram majoritariamente as cascas de árvores trituradas que compunham as amostras. Contudo, os resultados obtidos com a digestão por H_2O_2 estão condizentes com Duan et al. (2020), que obtiveram eficiência de até 94,3% na digestão da camada vegetal presente em sedimentos de manguezais.

Os tratamentos com HNO_3 e KOH proporcionaram as menores taxas de extração de sólidos, sendo o tratamento C9 ($\text{NaI} + \text{KOH}$) o mais efetivo na flotação de MP ($98,84\% \pm 0,25\%$) e na redução da matéria orgânica das amostras SMP ($0,25\% \pm 0,06\%$). Apesar dos tratamentos C1 ($\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$) e C3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) proporcionarem a redução de 99,7% dos sólidos, os mesmos não obtiveram uma taxa de extração de MP aceitável. No caso do tratamento C3, a maior parte do EPS ficou suspenso no meio da solução (FIGURA 15), dificultando a coleta.

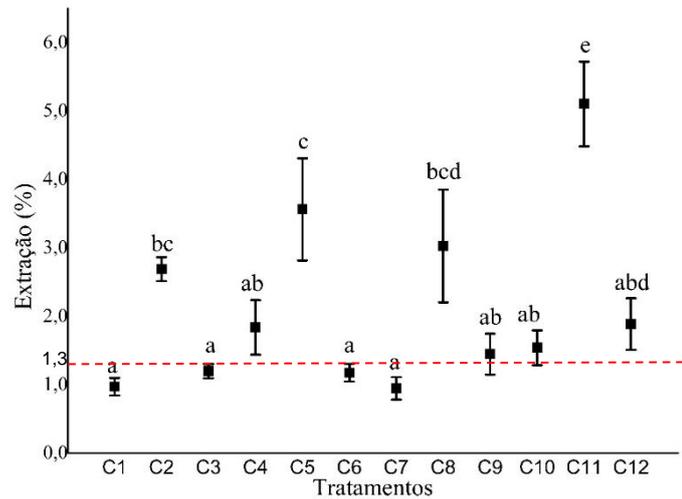
Com relação as amostras CMP, a faixa ideal para extração de MP seria de 1,3%, considerando que toda a matéria orgânica tenha sido removida e toda a massa do EPS tenha sido recuperada. Na figura 14 B, foi traçado uma linha de referência com a porcentagem ideal para a extração de MP. Os valores obtidos estão condizentes com as amostras MP e SMP, visto que, os tratamentos C1 ($\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$) e C7 ($\text{NaI} + \text{HNO}_3$), ficaram com taxas de extração abaixo de 1,0%, pois grande parte do EPS não foi recuperado no processo e a taxa de recuperação da matéria orgânica foi aproximadamente 0,23% e 0,38%, respectivamente. Apesar do tratamento C12 ($\text{ZnCl}_2 + \text{KOH}$) ter recuperado apenas 64% de todo o EPS da amostra, ainda houve a recuperação de matéria orgânica, que elevou a taxa de recuperação em 1,89%. Em média, os tratamentos C9 ($\text{NaI} + \text{KOH}$) e C10 ($\text{ZnCl}_2 + \text{HNO}_3$) extraíram 1,45% e 1,54% da massa inicial das amostras CMP, respectivamente. Esses valores foram sustentados pela extração elevada do EPS e pela baixa recuperação de matéria orgânica.

Figura 14 – Resultado da extração de MP e sólidos após a aplicação das 12 combinações nas amostras a) SMP e b) CMP

A)



B)



Nota: * Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos (Teste F e post-hoc de Teste Tukey, $p < 0,05$). ** Os quadrados sólidos e barras representam médias e desvios padrão, respectivamente.

Fonte: Do Autor (2022)

Figura 15 – Comportamento do MP sob o tratamento C3



Fonte: Do Autor (2022)

Diante do exposto acima, a combinação C9 (NaI + KOH) foi a mais adequada para a extração de MP de matrizes de solo e sedimentos. A combinação C10 ($\text{ZnCl}_2 + \text{HNO}_3$) também obteve resultados excelentes, contudo, o aumento significativo da massa do filtro causado pela deposição ZnCl_2 pode causar a subestimação ou superestimação dos resultados.

Do ponto de vista financeiro e ecológico, o tratamento C5 ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) e C6 ($\text{NaCl} + \text{KOH}$) podem ser uma alternativa para a extração de MP. Alguns estudos estão buscando meios que consigam elevar a eficiência do NaCl a extrair polímeros mais densos. Constant, Billon e Alary (2021) e Karlsson et al. (2017) conseguiram aumentar a eficiência do NaCl introduzindo óleo de canola ou azeite na solução. Em comparação com a solução de NaCl, (YUAN et al., 2022) conseguiram extrair 40% a mais dos polímeros ABS e PC inserindo óleo de milho.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo foi verificado que a exposição de EPS à solução de $\text{K}_2\text{CR}_2\text{O}_7$ resultou na fragmentação do polímero e na ineficiência de degradação da matéria orgânica, levando a exclusão deste método de digestão. Assim os tratamentos com H_2O_2 , KOH e HNO_3 foram combinados com as soluções flotasoras de H_2O , NaCl, NaI e ZnCl_2 , obtendo, assim, 12 combinações diferentes. A combinação C9 mostrou-se ideal para a extração de MP de matrizes de solo e sedimentos, pois a combinação entre os reagentes KOH e NaI, proporcionaram a flotação de 98,84% de MP e impediram a flotação de 99,75% dos sólidos que compunham as amostras, além de preservar a estrutura física e molecular do EPS. A combinação C10, entre ZnCl_2 e HNO_3 , também se mostrou eficaz, contudo, a deposição do ZnCl_2 no filtro pode interferir na leitura dos resultados. Combinações entre KOH e ZnCl_2 (combinação C12) e HNO_3 e NaI (combinação C7) devem ser evitadas, pois as reações químicas intrínsecas na mistura destes reagentes condicionam formação de subprodutos que interferem na extração de MP.

REFERÊNCIAS

- ABELOUAH, M. R. et al. Floating microplastics pollution in the Central Atlantic Ocean of Morocco: Insights into the occurrence, characterization, and fate. **Marine Pollution Bulletin**, v. 182, n. 113969, 2022.
- ANDRADY, A. L. The plastic in microplastics: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 12–22, 2017.
- American Publish Health Association (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. New York, 1998.
- AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. **Marine Environmental Research**, v. 111, p. 18–26, 2015.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros** – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2002.
- CATARINO, A. I. et al. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 947–951, 2017.
- CLAESSENS, M. et al. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 227–233, 2013.
- COLLARD, F. et al. Anthropogenic particles in sediment from an Arctic fjord. *Science of the Total Environment*, v. 772, n. 145575. 2021.
- CONSTANT, M.; BILLON, G.; ALARY, C. Extraction of microplastics from sediment matrices: Experimental comparative analysis. **Journal of Hazardous Materials** v. 420, n. 1126571, p. 1–8, 2021.
- CRICHTON, E. M. et al. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1419–1428, 2017.
- CUTRONEO, L. et al. Considerations on salts used for density separation in the extraction of microplastics from sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, m. 112216, 2021.
- DAWSON, A. L.; MOTTI, C. A.; KROON, F. J. Solving a Sticky Situation: Microplastic Analysis of Lipid-Rich Tissue. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, n. 563565, p. 1–12, 2020.
- DEHAUT, A. et al. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. **Environmental Pollution**, v. 215, p. 223–233, 2016.
- DING, J. et al. Atmospheric microplastics in the Northwestern Pacific Ocean: Distribution, source, and deposition. **Science of the Total Environment**, v. 829, n.154337, 2022.

DODSON, G. Z. et al. Microplastic fragment and fiber contamination of beach sediments from selected sites in Virginia and North Carolina, USA. **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, n. 110869, 2020.

DONALDSON, D. J.; ANDERSON, D. Does molecular HNO₃ adsorb onto sulfuric acid droplet surfaces? **Geophysical Research Letters**, v. 26, n. 24, p. 3625–3628, 1999.

DUAN, J. et al. Development of a digestion method for determining microplastic pollution in vegetal-rich clayey mangrove sediments. **Science of the Total Environment**, v. 707, n. 136030, 2020.

FIRAK, D. S. **Estudo dos mecanismos de reação em sistemas fenton e like-fenton homogêneos**. 2019. 162 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 1700782, p. 1–5, 2017.

GULIZIA, A. M. et al. Evaluating the Effect of Chemical Digestion Treatments on Polystyrene Microplastics: Recommended Updates to Chemical Digestion Protocols. **Macromolecular Chemistry and Physics**, n. 2100485, 2022.

HATJE, V.; DA CUNHA, L. C.; DA COSTA, M. F. Global changes, anthropogenic impacts and the future of the oceans. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 6, p. 1947–1967, 2018.

HERRERA, A. et al. Novel methodology to isolate microplastics from vegetal-rich samples. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 1, p. 61–69, 2018.

HONG, C. et al. Global and regional drivers of land-use emissions in 1961–2017. **Nature**, v. 589, n. 7843, p. 554–56, 2021.

HU, J. et al. National-scale distribution of micro(meso)plastics in farmland soils across China: Implications for environmental impacts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, n. 127283, 2022.

HURLEY, R. R. et al. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 7409–7417, 2018.

IRISH, D. E.; MCCARROLL, B.; YOUNG, T. F. Raman study of zinc chloride solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 39, n. 12, p. 3436–3444, 1963.

JAAFAR, N. et al. Improving the efficiency of post-digestion method in extracting microplastics from gastrointestinal tract and gills of fish. **Chemosphere**, v. 260, n. 127649, 2020.

JIA, H. et al. Impact of microplastics on bioaccumulation of heavy metals in rape (*Brassica napus* L.). **Chemosphere**, v. 288, n. 132576, 2022.

JIAO, M. et al. Mangrove forest: An important coastal ecosystem to intercept river microplastics. **Environmental Research**, v. 210, n.112939, 2022.

KARAMI, A. et al. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 485–494, 2017.

KARLSSON, T. M. et al. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, p. 403–408, 2017.

KAUR, H. et al. Ecotoxic effects of microplastics and contaminated microplastics – Emerging evidence and perspective. **Science of The Total Environment**, v. 841, n. 156593, 2022.

KAZA, S. et al. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. **Urban development series**, p. 1–38, 2018.

KISS, T. et al. Spatial distribution of microplastics in the fluvial sediments of a transboundary river – A case study of the Tisza River in Central Europe. **Science of the Total Environment**, v. 785, n. 147306, 2021.

LI, L. et al. A straightforward method for measuring the range of apparent density of microplastics. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 367–373. 2018.

LIU, X. et al. Microplastic pollution in urban green-belt soil in Shihezi City, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 59403–59413, 2022.

LOURENÇO, L. F. A. et al. Presence of airborne microplastics in human lung tissue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, n. 126124, 2021.

LWANGA, E. H. et al. Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris*. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 523–531, 2017.

MASURA, J. et al. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment. **NOAA Marine Debris Program National**, n. July, p. 1–39, 2015.

NARLOCH, I.; GACKOWSKA, A.; WEJNEROWSKA, G. Microplastic in the Baltic Sea: A review of distribution processes, sources, analysis methods and regulatory policies. **Environmental Pollution**, n. 120453, 2022.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NUELLE, M. et al. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 161–169, 2014.

PFEIFFER, F.; FISCHER, E. K. Various digestion protocols within microplastic sample processing—evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenic organic matter destruction. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, n. 572424, p. 1–9, 2020.

PLASTIC EUROPE. Plastics - the Facts 2021. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>>, Acesso em: 28 de janeiro de 2022.

QUINN, B.; MURPHY, F.; EWINS, C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1491–1498, 2017.

SAAD, D. et al. First biomonitoring of microplastic pollution in the Vaal river using Carp fish (*Cyprinus carpio*) “as a bio-indicator”. **Science of the Total Environment**, v. 836, n. 155623, 2022.

SALIHU, S. O.; BAKAR, N. K. A. Modified APHA closed-tube reflux colorimetric method for TOC determination in water and wastewater. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 6, 2018.

SANTANA, M. F. M. et al. A developability assessment workflow to recover microplastics from complex biological matrices. **Environmental Science and Technology**, v. 179, n. 113676, 2022.

SILVA, K. **Reciclagem de poliestireno expandido: compósito com fibras de sisal para confecção de placas de circuito impresso**. 2013. 48 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

STOCK, F. et al. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 84–92, 2019.

STOLTE, A. et al. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, p. 216–229, 2015.

TAKDASTAN, A. et al. Occurrence and distribution of microplastic particles and the concentration of Di 2-ethyl hexyl phthalate (DEHP) in microplastics and wastewater in the wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Management**, v. 280, 15 fev. 2021.

THIELE, C. J.; HUDSON, M. D.; RUSSELL, A. E. Evaluation of existing methods to extract microplastics from bivalve tissue: Adapted KOH digestion protocol improves filtration at single-digit pore size. **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, p. 384–393, 2019.

XUE, B. et al. Underestimated Microplastic Pollution Derived from Fishery Activities and “Hidden” in Deep Sediment. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 2210–2217, 2020.

YUAN, M. et al. A rapid staged protocol for efficient recovery of microplastics from soil and sediment matrices based on hydrophobic separation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 182, n. 113978, 2022.

ZEFERINO, J. C. A. et al. Microplastics in Mexican beaches. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 155, n. 104633, 2020.

ZHANG, M. et al. Small-sized microplastics (< 500 µm) in roadside soils of Beijing, China: Accumulation, stability, and human exposure risk. **Environmental Pollution**, v. 304, n. 119121, 2022.

ZHU, B. K. et al. Exposure to nanoplastics disturbs the gut microbiome in the soil oligochaete *Enchytraeus crypticus*. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 408–415, 2018.

ZHU, X. Effects of acids on thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**. V. 57, p. 163-173, 1997

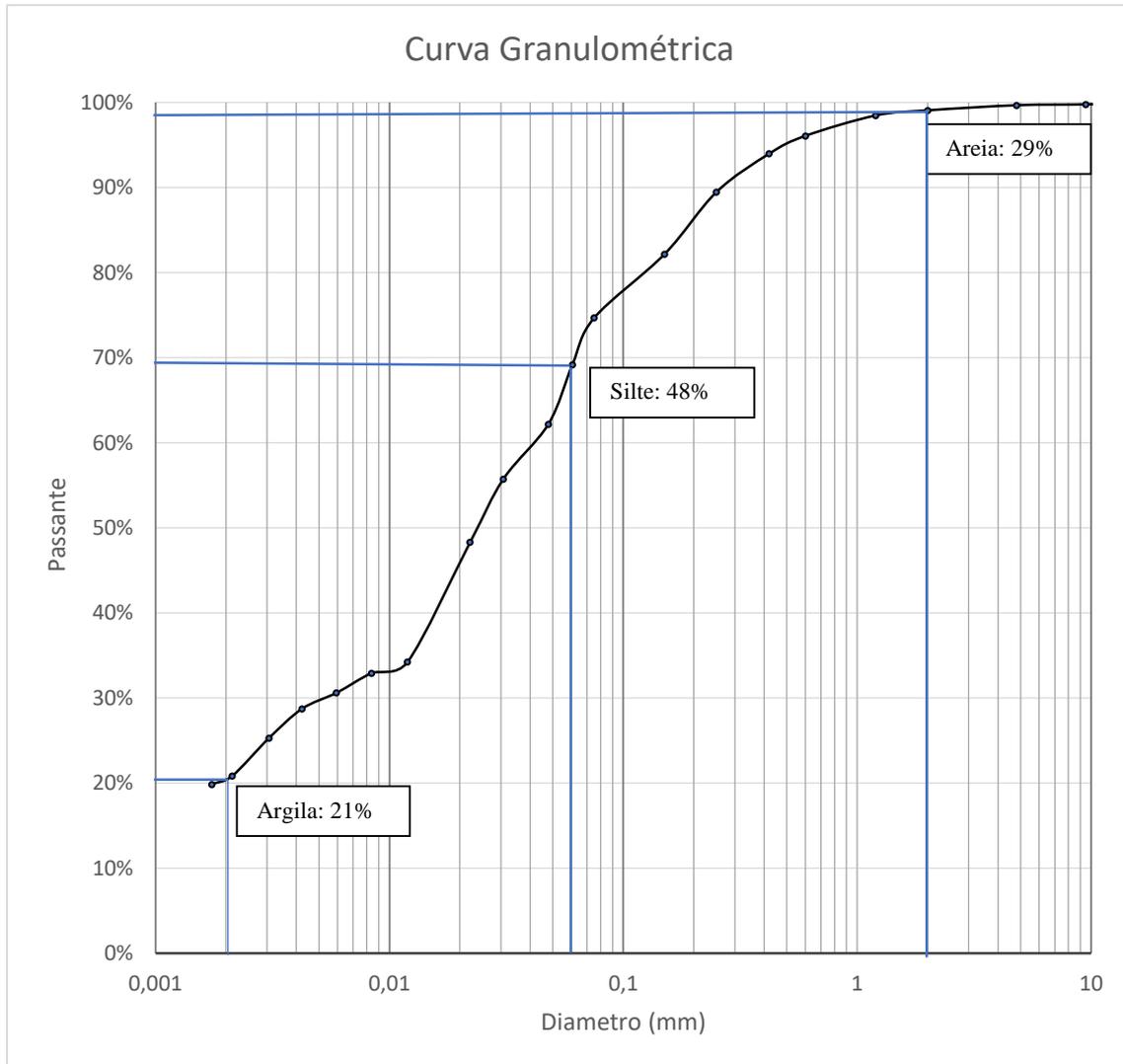
TERCEIRA PARTE

RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

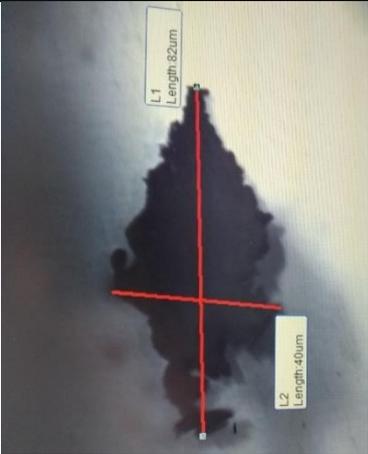
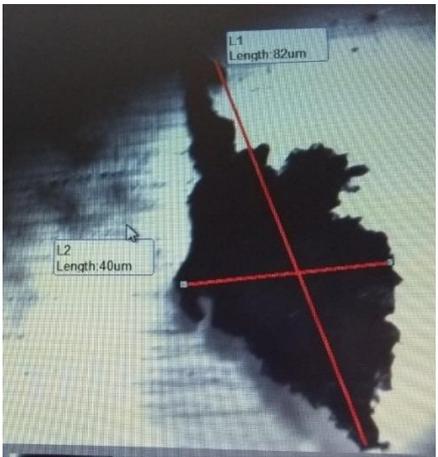
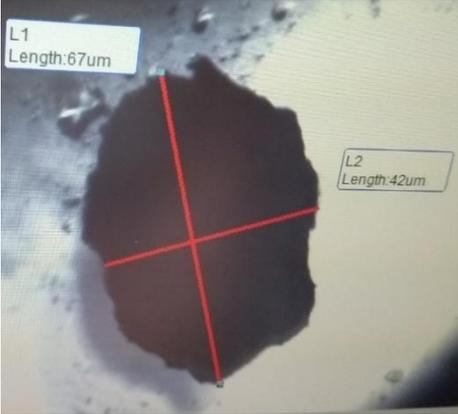
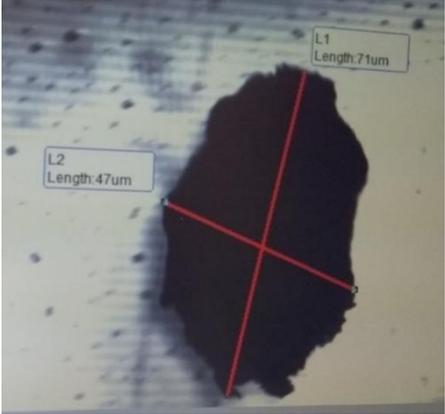
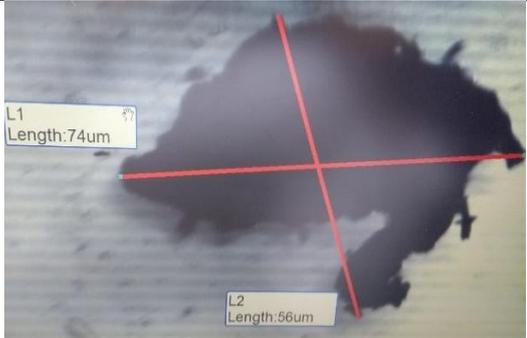
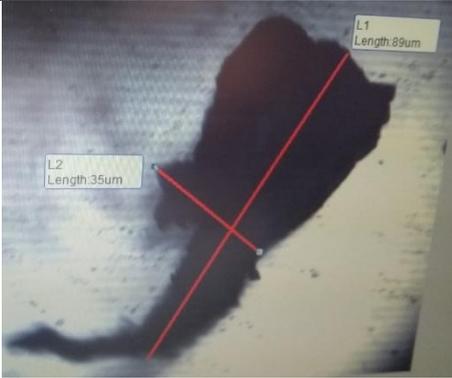
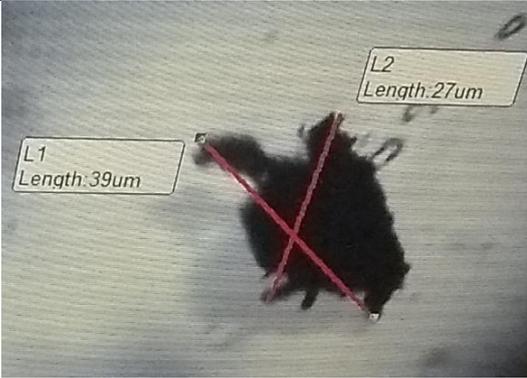
Neste estudo pôde-se verificar as ações dos reagentes sobre o poliestireno expandido e verificar quais métodos são eficazes para a extração de EPS e da matéria orgânica. Contudo o EPS possui baixa densidade, sendo facilmente flotado, além disso, parte da matéria orgânica presente nas amostras ainda foi recuperada. Desta forma, recomenda-se para futuros trabalhos replicar, principalmente a metodologias C9 (NaI + KOH), em polímeros com densidades maiores como o PET ($\rho = 1,36 \text{ g.cm}^{-3}$) e o PVC ($\rho = 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$).

Além disso, a utilização de centrifugação juntamente com a solução de NaI ou NaCl podem melhorar o desempenho para a separação dos sólidos existentes nas amostras e o microplástico, diminuir o tempo do experimento ou, até mesmo, reduzir a quantidade de reagentes.

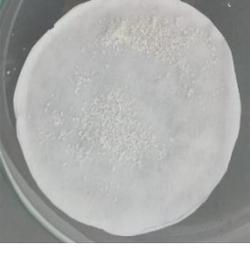
Outro ponto que deve ser levado em consideração, seria um estudo com diferentes papéis filtros (celulose, microfibras de vidro, nylon, fibra de quartzo, entre outros) para verificar a geração de resíduos destes materiais durante a filtração, visto que o material residual pode interferir na caracterização dos MPs.

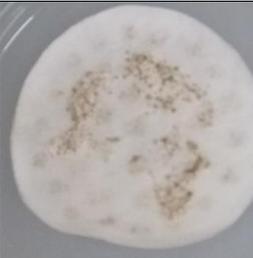
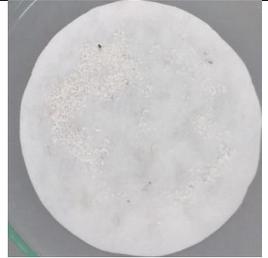
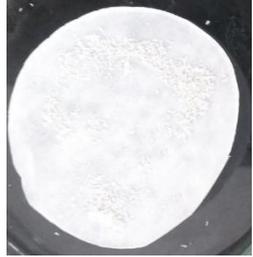
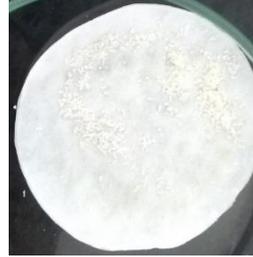
APÊNDICE A – Granulometria do solo

APÊNDICE B - Partículas de EPS antes e após o tratamento D1, D2, D3 e D4

	ANTES	DEPOIS
D1		
D2		
D3		
D4		

APÊNDICE C – Situação dos filtros após os tratamentos

Tratamentos	MP	SMP	CMP
C1 (H ₂ O+HNO ₃)			
C2 (H ₂ O+H ₂ O ₂)			
C3 (H ₂ O+KOH)			
C4 (NaCl+HNO ₃)			
C5 (NaCl+H ₂ O ₂)			
C6 (NaCl+KOH)			

C7 (NaI+HNO ₃)			
C8 (NaI+H ₂ O ₂)			
C9 (NaI+KOH)			
C10 (ZnCl ₂ +HNO ₃)			
C11 (ZnCl ₂ +H ₂ O ₂)			
C12 (ZnCl ₂ +KOH)			