



UnB

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de química
Programa de Pós-graduação em Química

Isabella de Oliveira Alves

**MICROPLÁSTICOS NAS ÁGUAS DO LAGO PARANOÁ:
DA COLETA À CARACTERIZAÇÃO**

Brasília

2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

Isabella de Oliveira Alves

**MICROPLÁSTICOS NAS ÁGUAS DO LAGO PARANOÁ:
DA COLETA À CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré.

Brasília - DF
2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

Isabella de Oliveira Alves

**MICROPLÁSTICOS NAS ÁGUAS DO LAGO PARANOÁ:
DA COLETA À CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré (IQ/UnB)

Profa. Dra. Andreia Fernandes Neves (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Alexandre Fonseca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga (Suplente, IQ/UnB)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus. Meu melhor amigo, consolador e força. Sem Ele eu nada seria.

Agradeço a minha família. Meu marido, meus pais e irmãos que sempre me deram todo suporte necessário para trilhar os caminhos que escolhi, sou muito privilegiada por tê-los em minha vida.

Ao meu orientador, Fernando Fabríz Sodré, que me incentivou e me direcionou desde o trabalho de conclusão de curso até aqui. Agradeço por todas as contribuições, confiança e dedicação durante todo esse processo.

Agradeço ao professor Jez Willian Batista Braga por todo auxílio fornecido durante o uso de equipamentos novos para mim assim como por toda ajuda na reta final do trabalho.

Aos amigos do laboratório AQQUA que tornaram os dias no laboratório mais alegres. Em especial agradeço a Anne que foi a melhor parceira de bancada que eu poderia ter, sendo presente a todo momento.

Agradeço também ao Instituto de Geociências, especialmente ao Prof. Dr. Luciano Soares da Cunha, pela disponibilização da embarcação utilizada na coleta das amostras.

Agradeço à Polícia Civil do Distrito Federal pela disponibilização do μ FTIR utilizado nas análises das amostras.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) pelo apoio financeiro, pela organização de reuniões e clubes de leitura sobre microplásticos, que promoveram a participação de pesquisadores e estudantes de diversas universidades brasileiras, e pela oportunidade de fazer parte de uma pesquisa tão relevante.

Por fim, agradeço às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPDF pelo incentivo à pesquisa e à inovação.

RESUMO

Resíduos plásticos mal gerenciados podem alcançar diferentes compartimentos ambientais, podendo sofrer processos de degradação gerando assim partículas plásticas com menos de 5 mm, os microplásticos. Sistemas de água doce frequentemente atuam como depósitos temporários ou de longo prazo para microplásticos (MP) provenientes de águas residuais tratadas e não tratadas como também da má gestão de resíduos sólidos. Investigar a presença destas partículas nesses ambientes é um desafio frente a falta de padronização de métodos, principalmente no preparo de amostras. Este trabalho tem como objetivo avaliar um método de preparo de amostras, e sua aplicação, com o intuito de ampliar o conhecimento sobre a presença de contaminantes de interesse emergente em águas doces brasileiras. Foram avaliados dois métodos de separação física: (i) por densidade com solução de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$) e (ii) com óleo de canola, ambos em unidade separadora de microplásticos e sedimentos (JAMSS). Adicionalmente, três métodos para remoção de matéria orgânica foram testados: (i) via reação de Fenton, (ii) com persulfato de potássio e (iii) com peróxido de hidrogênio. Para avaliar os processos com melhores desempenhos foram considerados aspectos como: facilidade de manuseio, aspecto da amostra no filtro e recuperação. Os melhores resultados foram obtidos com separação em óleo de canola e digestão por peróxido. Para avaliar o método proposto, amostras do Lago Paranoá (DF) foram coletadas com o auxílio de embarcação e rede de plânctons (malha de $60 \mu\text{m}$). As amostras passaram por secagem em estufa de circulação de ar e foram submetidas aos métodos de separação física e remoção de matéria orgânica definidos anteriormente. O material resultante foi retido em membranas de alumina (Anodisc), inspecionado por microscopia óptica e caracterizado por microespectroscopia de infravermelho (μFTIR). Foi observada a presença de microplásticos em todas as amostras, sendo a maioria fragmentos e fibras. A faixa de concentrações de MPs encontrados nas amostras variou entre 19 e 46 partículas/ m^3 . Os pontos BB e RB apresentaram as maiores concentrações, o que pode estar relacionado à proximidade dessas áreas com ETEs, sugerindo influência das estações de tratamento de esgotos, bem como o gerenciamento inadequado de resíduos plásticos.

Palavras-chave

Microplásticos, Lago Paranoá, Preparo de amostra, Separação, Oxidação.

ABSTRACT

Poorly managed plastic waste can reach various environmental compartments, undergoing degradation processes that generate plastic particles smaller than 5 mm, known as microplastics. Freshwater systems often act as temporary or long-term reservoirs for microplastics (MPs) originating from treated and untreated wastewater, as well as from improper solid waste management. Investigating the presence of these particles in such environments poses a challenge due to the lack of standardized methods, particularly in sample preparation. This study aims to propose a sample preparation method and its application to enhance understanding of the presence of emerging contaminants in Brazilian freshwater systems. Two physical separation methods were evaluated: (i) density separation using NaI solution (1.6 g/cm³) and (ii) separation with canola oil, both performed using a microplastic and sediment separation unit (JAMSS). Additionally, three methods for organic matter removal were tested: (i) Fenton reaction, (ii) potassium persulfate, and (iii) hydrogen peroxide. To determine the best-performing processes, criteria such as ease of handling, sample appearance on the filter, and recovery efficiency were considered. The best results were obtained using canola oil separation and hydrogen peroxide digestion. To validate the proposed method, samples from Lake Paranoá (DF) were collected using a boat and plankton nets (60 µm mesh). The samples were dried in an air circulation oven and subjected to the previously defined physical separation and organic matter removal methods. The resulting material was retained on alumina membranes (Anodisc), inspected under optical microscopy, and characterized using micro-Fourier transform infrared spectroscopy (µFTIR). Microplastics were detected in all samples, primarily as fragments and fibers. The concentration of MPs ranged from 19 to 46 particles/m³. Sampling points BB and RB exhibited the highest concentrations, likely due to their proximity to wastewater treatment plants (WWTPs), suggesting an influence from these facilities as well as inadequate plastic waste management.

Keywords

Microplastics, Lake Paranoá, Sample preparation, Separation, Oxidation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivos Gerais	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Plásticos	4
3.2	Microplásticos	8
3.3	Amostragem, Preparo de Amostra e Caracterização	11
3.4	Amostragem	12
3.5	Preparo de Amostra.....	13
3.6	Caracterização	17
3.7	Background	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Contextualização e Organização	21
4.2	Materiais e Reagentes.....	21
4.3	Área de Estudo e Pontos Amostrais.....	23
4.4	Amostragem	25
4.5	Preparo de Amostra.....	30
4.5.1	Remoção de matéria orgânica.....	35
4.5.2	Separação física	37
4.6	Ensaio de Recuperação.....	39
4.7	Caracterização	40
4.8	Tratamento de Resultados	42
4.9	Controle de Qualidade.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Estudo Colaborativo – INCTAA	44

5.2	Estudo Complementar (UnB).....	54
5.2.1	Inversão separação/remoção	55
5.3	Análise das Amostras do Lago Paranoá.....	60
5.3.1	Escolha do método	60
5.3.2	Cálculo da vazão	65
5.3.3	Caracterização física dos microplásticos	67
5.3.4	Caracterização química	76
6	CONTRIBUIÇÕES, LIMITAÇÕES E PERSPECTIVAS	81
7	CONCLUSÕES	82
8	BIBLIOGRAFIA	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Separação dos polímeros pelos diferentes tipos de soluções usadas na separação por densidade. Adaptada de Prata et al. (2019).	14
Tabela 2 - Pontos de coleta das amostras finais e suas coordenadas.....	24
Tabela 3 - Organização das amostras em três grupos com relação ao tipo de digestão a ser aplicado no conjunto.....	39
Tabela 4 - Dados de massa das membranas de PVDF e amostras coletadas.....	44
Tabela 5 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por peróxido de hidrogênio.	44
Tabela 6 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por persulfato de potássio.	44
Tabela 7 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por Fenton.	45
Tabela 8 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por peróxido de hidrogênio e separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm ³).	50
Tabela 9 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por persulfato e separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm ³).....	50
Tabela 10 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por Fenton e separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm ³).	50
Tabela 11 - Média das recuperações dos padrões PE após aplicação do protocolo INCTAA para os três processos oxidativos testados: peróxido, fenton e persulfato. 51	
Tabela 12 - Média das recuperações dos padrões PA após aplicação do protocolo INCTAA para os três processos oxidativos testados: peróxido, fenton e persulfato. 52	
Tabela 13 - taxa de recuperação para cada polímero por separação utilizada.	59
Tabela 14 - Distâncias, velocidades e vazões encontradas a partir das contagens do fluxômetro.....	66
Tabela 15 - Valores do volume total de água filtrada encontrados com os dados do fluxômetro.....	67
Tabela 16 - Concentração de microplásticos nas amostras.	75
Tabela 17 - Comparação entre a concentração de MPs encontrados no Lago Paranoá e diferentes concentrações encontradas na literatura.	76
Tabela 18 - Distribuição percentual dos tipos de plásticos encontrados por amostra.	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cadeia produtiva do plástico. Fonte: adaptado de Olivatto (2017). Polímeros: policloreto de vinila (PVC); polietileno (PE); polipropileno (PP); politereftalato de etileno (PET); poliuretano (PU); poliestireno (PS).	5
Figura 2 - Produção mundial de plástico por a) setor industrial e b) por polímero no ano de 2019. Fonte: adaptado de OECD (2022b).	6
Figura 3 - Projeção do manejo de resíduos plásticos até 2060. Fonte: adaptado de (OECD, 2022a).	7
Figura 4 - Fontes de microplásticos em diferentes compartimentos ambientais. Adaptado de Wu et al. (2019) e Kye et al. (2023).	9
Figura 5 - Distribuição em porcentagem dos países nos quais os estudos sobre microplásticos em matrizes aquáticas foram conduzidos nos últimos 10 anos. a) estudos em compartimento marinho; b) estudos realizados em ambientes de água doce. Fonte: adaptado de (KYE et al., 2023).	11
Figura 6 - Redes de amostragem de a) abertura circular e b) retangular. Fonte: adaptada de Silva et al. (2018) e Campanale et al. (2020).	12
Figura 7 - Fotografias das membranas obtidas após preparo de amostra utilizando reação de Fenton e separação de densidade com solução salina de NaI (1,6 g/cm ³). Fonte: adaptado de Alves (2021).	20
Figura 8 - Fotos da rede de plâncton utilizada na amostragem. a) rede de coleta b) copo amostrador.	22
Figura 9 - Separador JAMSS. a) pratos inferior e superior; b) JAMSS durante a separação por densidade; c) desliza-se os dois pratos em direção oposto para separação dos interferentes (prato inferior) e sobrenadante (prato superior); d) retirada do sobrenadante com os microplásticos para posteriores etapas e) separador a ser utilizado no presente projeto. Fonte: adaptada de Nakajima et al. (2019).	23
Figura 10 - Localização dos pontos amostrais no Lago Paranoá – DF. Fonte: GOOGLE (2023).	25
Figura 11 - a) Imagem do local de coleta no Pontão Lago Sul (DF) no dia da campanha amostral; pesagem do volume coletado com baldes de b) 10 litros e c) 5 litros; d) suporte com copo utilizado para filtrar a água coletada a fim de reter apenas os sólidos amostrados.	26
Figura 12 - Fotografias da coleta no Parque Deck Norte através do a) arraste da rede de amostragem; b) amostra armazenada no vidro Schott após coleta.	27
Figura 13 - Fotografia da embarcação utilizada para coleta de microplásticos nas águas do Lago Paranoá - DF.	27
Figura 14 - Imagens da coleta feita no lago Paranoá com a e b) arraste horizontal da rede segurada por uma haste de metal; c) fotografia retirada próximo ao ponto RB mostrando floração de algas; d) imagem de um copo descartável boiando no Lago Paranoá.	28
Figura 15 - Fotografias do fluxômetro mecânico 2030BR (LUNUS) utilizado.	29
Figura 16 - Foto das amostras coletadas em duplicata.	30

Figura 17 - Registro do peneiramento de uma amostra com peneira de aço inoxidável com abertura de 63 μ	30
Figura 18 - Foto do momento de transferência da amostra coletada da peneira para um bêquer de 250 ml com o auxílio de água ultrapura.....	31
Figura 19 - Fluxograma das etapas de preparo de amostra realizadas no Estudo Colaborativo (INCTAA).....	32
Figura 20 - Fluxograma das etapas seguidas nos ensaios de remoção dos Estudos Complementares (UnB).....	33
Figura 21 - Fluxograma do ensaio de recuperação realizado no Estudo Complementar (UnB) para avaliar diferentes métodos de separação.	34
Figura 22 - Fluxograma do método definido durante o Estudo Complementar aplicado para investigar a presença e caracterizar microplásticos no Lago Paranoá.....	34
Figura 23 - Foto da espátula utilizada para manuseio das membranas Anodisc.....	36
Figura 24 - Fotografia do sistema JAMMS durante separação por densidade com NaI (1,6 g/cm ³).....	38
Figura 25 - Fotografia dos padrões utilizados nos ensaios de recuperação do INCTAA sendo o rosa o PE e o verde o PA.	39
Figura 26 - Fotografia do microscópio utilizado para contagem dos microplásticos feita na capela de fluxo laminar.....	41
Figura 27 - Imagem do μ -FTIR utilizado na caracterização química das amostras..	42
Figura 28 - a) Foto das analistas com jaleco de algodão cor de rosa utilizado durante as análises das amostras; b) Imagem da filtração do óleo utilizado no presente trabalho a fim de eliminar possíveis contaminações de microplásticos.	43
Figura 29 - Imagem das membranas contendo uma amostra digerida por cada processo testado a) peróxido de hidrogênio, b) persulfato de potássio e c) Fenton. 45	
Figura 30 - Imagens das membranas a) iniciais e b) finais após preparo de amostra com digestão por peróxido de hidrogênio e separação por densidade com solução salina de NaI (1,6 g/cm ³).	47
Figura 31 - Imagens das membranas a) iniciais e b) finais após preparo de amostra com oxidação por persulfato de potássio e separação por densidade com solução salina de NaI (1,6 g/cm ³).	48
Figura 32 - Imagens das membranas a) iniciais e b) finais após o preparo de amostra com digestão por Fenton e separação por densidade com solução salina de NaI (1,6 g/cm ³).	49
Figura 33 - Fotografias das membranas com diferentes amostras após oxidação por persulfato sendo a) amostra coletada no Rio Monjolinho - SP tratada por alunos da UFSCar e b) amostra coletada no Lago Paranoá -DF, tratada por alunos da UnB..	51
Figura 34 - Espectros de infravermelho obtidos por ATR dos padrões de PA antes e depois dos processos oxidativos testados.....	53
Figura 35 - Espectros de infravermelho obtidos por ATR dos padrões de PE antes e depois dos processos oxidativos testados.....	54

Figura 36 - Fotos das amostras após 14 dias em contato com a solução de NaI (1,6 g/cm ³) para separação por densidade mostrando que não houve separação significativa.....	55
Figura 37 - Fotografia da membrana resultante após filtração da amostra digerida por Fenton.	56
Figura 38 - Fotos das membranas resultantes após diferentes processos oxidativos. a) persulfato de potássio; b) peróxido de hidrogênio.....	56
Figura 39 - Fotografia da membrana com material resultante após separação por densidade com NaI (1,6 g/cm ³).	57
Figura 40 – Registro dos funis de separação após uma hora mostrando a separação da matéria orgânica alocada na parte inferior do dispositivo.....	58
Figura 41 – Fotografia das membranas utilizadas na filtração da camada de óleo após a separação a) membranas ainda no sistema de filtração antes da lavagem dos funis com álcool; alguns plásticos adicionados estão na próxima a junção das peças do sistema e por isso não aparecem na imagem b) membranas fora do sistema de filtração, após a lavagem dos dispositivos com o arraste dos resíduos remanescentes na vidraria.....	58
Figura 42 – Retrato dos dispositivos JAMSS após 24 horas mostrando separação parcial dos materiais interferentes.....	59
Figura 43 - Fluxograma dos métodos escolhidos para serem aplicados às amostras coletadas na campanha amostral no Lago Paranoá - DF.	61
Figura 44 - Fotos dos sistemas JAMSS com amostra e solução salina de NaI a) vista frontal e b) vista superior, após o período de 24 horas mostrando que não houve separação significativa.	62
Figura 45 - Fotos da amostra RB.2 no sistema JAMSS a) vista frontal e b) vista superior, após separação física com óleo de canola.....	63
Figura 46 - Imagens de três grupos distintos de membranas contendo amostras coletadas nos mesmos pontos, submetidas a diferentes métodos de preparo: a) Separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm ³) e digestão com peróxido de hidrogênio; b) Separação física com óleo de canola e digestão com peróxido de hidrogênio.....	64
Figura 47 - a) Imagens da medição dos microplásticos encontrados nas amostras que foram classificados como: b) microesferas, c) fragmentos e d) fibras.	68
Figura 48 - Gráficos da distribuição percentual dos tipos de microplásticos encontrados em cada amostra.	69
Figura 49 - Imagens de microplásticos fragmentados da amostra BB.2.	70
Figura 50 - Gráficos da distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto BB.....	71
Figura 51 - Gráficos da distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto RB.....	71
Figura 52 - Distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto LD.....	72

Figura 53 - Distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto TB1.	72
Figura 54 - Distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto TB2.	73
Figura 55 - Gráfico da distribuição percentual dos microplásticos, classificados como fragmentos, por faixa de tamanho em mm.	73
Figura 56 - Gráfico da distribuição percentual dos microplásticos, classificados como esferas, por faixa de tamanho em mm.	74
Figura 57 - Gráfico da distribuição percentual dos microplásticos, classificados como fibras, por faixa de tamanho em mm.	75
Figura 58 - Espectros de infravermelho dos padrões comerciais de plásticos antes da normalização. Espectros: Azul ciano - PP; Vermelho - PE; Rosa - PS; Azul - PET; Verde - PA; Amarelo - PVC.	77
Figura 59 - Espectros de infravermelho dos padrões comerciais de plásticos após o processamento SNV. Espectros: Azul ciano - PP; Vermelho - PE; Rosa - PS; Azul - PET; Verde - PA; Amarelo - PVC.	78
Figura 60 - Imagem da tela do software Opus 7.5 com a área da amostra TB2.2 mapeada para análise com partículas selecionadas manualmente.	79
Figura 61 - Imagem dos gráficos de scores 3D para os A) padrões, e amostras b) BB, c) RB, d) LD, e) TB1 e f) TB2.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DF - Distrito Federal

ETE - Estação de tratamento de esgoto

UnB - Universidade de Brasília

INCTAA - Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas

NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*

PVC - Policloreto de vinila

PE - Polietileno

PP - Polipropileno

PET - Politereftalato de etileno

PU - Poliuretano

PS - Poliestireno

Mt - Milhões de toneladas

PEBDL - Polietileno de baixa densidade linear

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PEAD - Polietileno de alta densidade

OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

POP - Poluentes orgânicos persistentes

PCB - Bifenilas Policloradas

HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

GESAMP - Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection

PA - Poliamida (nylon)

PC - Policarbonato

AC - Acetato de celulose

POA - Processos oxidativos avançados

MIR - *mid-infrared*

NIR - *near-infrared*

IR - *infrared*

FTIR - *Fourier Transform Infrared*

ATR - *attenuated total reflectance*

BB - Braço do Bananal

RB - Braço do Riacho Fundo

LD - Represa do lago

TB2 - Braço do Torto 2

TB1 - Braço do Torto 1

SNV - *Standard Normal Variate*

PCA - Análise de Componentes Principais

KNN - *K-Nearest Neighbors*

1 INTRODUÇÃO

Plásticos são materiais poliméricos amplamente utilizados pela sociedade em diversos setores devido ao seu baixo custo e versatilidade (MONTAGNER et al., 2021; OLIVATTO et al., 2018). A produção de materiais plásticos vem crescendo a cada ano, com projeções de alcançar a marca de 1,23 bilhões de toneladas produzidas no ano de 2060. Essa marca é acompanhada pelo aumento da geração de resíduos, que pode chegar a 1 bilhão de toneladas em 2060 (OECD, 2022a). A maioria dos resíduos plásticos é mal gerenciada, sendo que uma importante fração tem como destino o ambiente (GEYER et al., 2017; MONTAGNER et al., 2021).

A poluição plástica vem ganhando destaque recente com relação a partículas de plástico menores que 5 mm, os chamados microplásticos. Podem ser fabricados já em escala microscópica — os microplásticos primários —, ou surgir de plásticos maiores degradados pela ação do tempo, vento, temperatura e/ou exposição à radiação UV — os microplásticos secundários (KARBALAEI et al., 2018; OLIVATTO et al., 2018).

Estudos já evidenciam a absorção de microplásticos por diferentes organismos aquáticos como peixes, mexilhões e outros frutos do mar (CATARINO et al., 2017; DEHAUT et al., 2016; EERKES-MEDRANO et al., 2015; KARAMI et al., 2017). Isso pode resultar na lixiviação de substâncias e aditivos químicos adicionados ao plástico em sua produção, como retardantes de chama e corantes, ou mesmo substâncias adsorvidas aos microplásticos devido a sua hidrofobicidade (LUCIO et al., 2020; OLIVATTO, 2017; TOURINHO et al., 2019). Os riscos destes materiais, assim como os níveis de contaminação em diferentes compartimentos ambientais, ainda carecem de maiores elucidações o que justifica o aumento das pesquisas sobre este tema (GESAMP, 2015; MONTAGNER et al., 2021).

A presença de microplásticos tem sido documentada em ambientes marinhos desde 2006, ano do primeiro relato quanto sua presença neste ecossistema (BERTOLDI, 2022; NG; OBBARD, 2006). Ambientes lênticos e lóticos, como lagos e rios, respectivamente, foram inicialmente considerados como meras rotas de transporte dos microplásticos para os ambientes marinhos, sendo o primeiro relato focado em sistemas de água doce publicado apenas em 2012 (ALENCASTRO, 2012). Atualmente, é sabido que ecossistemas de água doce também são potenciais

sumidouros de microplásticos, sofrendo os efeitos prejudiciais de sua presença (ANDRADY, 2011; KUKKOLA et al., 2021; WU et al., 2019).

Atualmente, não há métodos padronizados para determinar microplásticos em diferentes compartimentos ambientais (MONTAGNER et al., 2021). Em ecossistemas de água doce, tem sido aplicadas diversas técnicas de amostragem, preparação de amostras e caracterização (PRATA et al., 2019). A coleta é frequentemente realizada, com redes de malha específica (DIBENEDETTO et al., 2023; EGESSA et al., 2020) ou baldes (MERCY et al., 2023). O preparo da amostra geralmente inclui duas etapas principais, executadas em diferentes ordens. A remoção de matéria orgânica tem sido realizada por processos oxidativos, como a reação de Fenton (FENG et al., 2020), o uso de peróxido de hidrogênio (ALFONSO et al., 2020; LIN et al., 2018) e/ou o persulfato de sódio (TUTTLE; STUBBINS, 2023), enquanto que a separação física dos microplásticos tem sido obtida com o soluções salinas saturadas (PRATA et al., 2019) ou óleos (PHINIKETTOU et al., 2024; SCOPETANI et al., 2020).

Finalmente, a caracterização dos microplásticos pode variar de acordo com o tipo e o tamanho das partículas, além da disponibilidade de equipamentos analíticos. Além da microscopia ótica, técnicas de espectroscopia no infravermelho médio (MIR – mid-infrared) (DYACHENKO et al., 2017), infravermelho próximo (NIR – near-infrared) (PAUL et al., 2019) e Raman (LENZ et al., 2015) têm sido utilizadas para essa finalidade, acopladas ou não à microscopia.

No Brasil, estudos em ecossistemas de água doce ainda são incipientes, principalmente considerando a diversidade de ambientes aquáticos potencialmente impactados por microplásticos. O Lago Paranoá (Distrito Federal), por exemplo, é um ambiente lântico de água doce usado para diferentes fins como lazer e geração de energia, e recepção de efluentes de duas estações de tratamento de esgoto (ETE), as ETEs Brasília Sul e Brasília Norte. Este ambiente foi estudado previamente por integrantes do grupo AQQUA da Universidade de Brasília (UnB), onde foi confirmada, pela primeira vez, a presença de microplásticos (ALVES, 2021). Na ocasião, diversos desafios foram enfrentados, notadamente durante as etapas do preparo de amostras, destacando a importância da continuidade do estudo na busca por métodos mais eficientes e direcionadas às características deste ecossistema, caracterizado pela presença de material orgânico oriundo de algas.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho integra uma pesquisa realizada em rede que tem como objetivo o monitoramento de microplásticos em diferentes corpos aquáticos no Brasil no âmbito das atividades de pesquisa desenvolvidas pelo Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) que financia, em escala nacional, pesquisas quanto a presença de poluentes de interesse emergente em ambientes aquáticos, incluindo microplásticos (CANELA et al., 2014; MACHADO et al., 2016; SODRÉ et al., 2023).

2.1 OBJETIVOS GERAIS

A partir de estudos anteriormente realizados por integrantes do grupo AQQUA quanto a presença de microplásticos no Lago Paranoá (ALVES, 2021) e, partindo das dificuldades encontradas no protocolo utilizado, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar diferentes estratégias de preparo de amostras e propor um método para a isolamento de microplásticos coletados em um ambiente lêntico de água doce.

Além disso, busca-se a produção de dados inseridos em uma pesquisa em rede que explora a presença de microplásticos em diferentes ecossistemas brasileiros de água doce visando preencher lacunas de conhecimento quanto a dimensão da poluição por microplásticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar métodos de preparo de amostras tendo como referência protocolos propostos pelo INCTAA;
- Propor alternativas e investigar a aplicação de métodos alternativos, tendo-se em vista características típicas de ambientes lacustres, como o Lago Paranoá, DF
- Realizar campanhas amostrais no Lago Paranoá;
- Caracterizar microplásticos coletados por microscopia óptica e espectroscopia no infravermelho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PLÁSTICOS

Monômeros são unidades químicas que, ao reagirem entre si por meio de ligações covalentes, formam grandes cadeias de unidades repetitivas, os chamados polímeros (OLIVATTO, 2017). Existem polímeros naturais, como as proteínas e polissacarídeos, e polímeros sintéticos como os plásticos que são produzidos a partir de monômeros conhecidos como eteno, propeno e estireno (HESTER; HARRISON, 2018; OLIVATTO et al., 2018; PEREIRA; TURRA, 2014; WAN et al., 2001).

A produção de plástico em nível mundial teve seu início na década de 50 (TOURINHO et al., 2019) sendo fabricado a partir de materiais fósseis, como o petróleo bruto e gás natural (ABIPLAST, 2015; WEF, 2016). A partir dos diferentes pontos de ebulição, os hidrocarbonetos presentes no petróleo são refinados a fim de se obter subprodutos derivados como a nafta que é fornecida para indústrias petroquímicas de primeira geração para dar origem aos monômeros utilizados na produção dos plásticos (ABIPLAST, 2015; HESTER; HARRISON, 2018; PEREIRA; TURRA, 2014). Em seguida, monômeros, como o eteno e o propeno, são encaminhados para as indústrias de segunda geração, as chamadas produtoras, com o objetivo de produzir resinas poliméricas, os *pellets*. Por fim, as indústrias transformadoras, de terceira geração, confeccionam os utensílios plásticos a partir das resinas puras ou com adição de aditivos químicos utilizados para modificar as propriedades do material, quando necessário, ou conferir cor as peças (PEREIRA; TURRA, 2014). A cadeia produtiva do plástico, desde o refino do petróleo até os transformados plásticos, está representada de forma resumida na Figura 1.

Materiais plásticos são economicamente vantajosos além de possuírem diversas características podendo ser maleáveis, duráveis, rígidos, transparentes ou até mesmo coloridos (MONTAGNER et al., 2021). A exemplo disso tem-se o amplamente conhecido politereftalato de etileno (PET) que pode ser visto como garrafas de bebidas, fibras têxteis e filmes para transparências (WAN et al., 2001). Devido a essas características, os plásticos vêm sendo usados em muitas áreas da sociedade substituindo o vidro, madeira e metais melhorando a qualidade de vida e comodidade da sociedade (MONTAGNER et al., 2021; OLIVATTO et al., 2018).

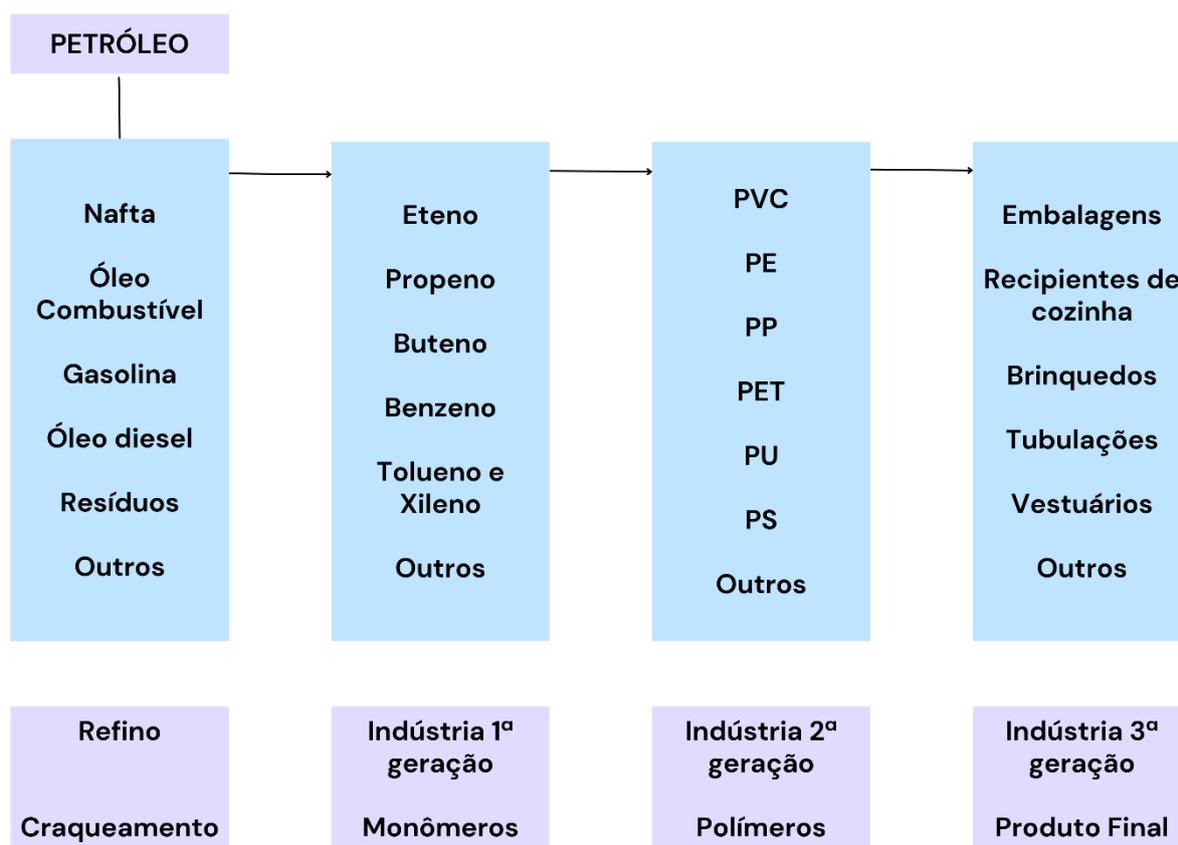


Figura 1 - Cadeia produtiva do plástico. Fonte: adaptado de Olivatto (2017). Polímeros: policloreto de vinila (PVC); polietileno (PE); polipropileno (PP); politereftalato de etileno (PET); poliuretano (PU); poliestireno (PS).

No ano de 1950 (TOURINHO et al., 2019) foram fabricados cerca de 2 milhões de toneladas (Mt) de plásticos (OECD, 2022a). Nas décadas seguintes ocorreu um aumento exponencial impulsionado pelo aumento da demanda global e desenvolvimento da indústria. Apenas no ano de 2019 foram produzidas 460 milhões de toneladas de plástico, sendo a produção acumulada desde seu início, em 1950, equivalente a cerca de 8,3 bilhões de toneladas (OECD, 2022b; WEF, 2016).

Materiais plásticos podem ser utilizados em diferentes setores como em embalagens, construção, roupas, peças de veículos, produtos de consumo, eletrônicos e pneus (OECD, 2022a). A Figura 2 mostra que, em 2019, o tipo de plástico mais produzido foi o PE, com o polietileno de baixa densidade (PEBD) representando 12% e o polietileno de alta densidade (PEAD) também 12%, totalizando 24%. Em seguida, destaca-se o PP, que corresponde a 16% da produção total. O maior uso dos plásticos fabricados foi no setor de embalagens, correspondendo a 31% do total.

No Brasil, em 2023, cerca de 7,04 Mt de produtos plásticos foram produzidas. As resinas mais utilizadas foram: PE que é dividido em polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com 15,3%, PEAD com 13,9% e o PEBD com 7,6%; PP com 19,7%, PVC com 13,8%, PET com 6,9% e o PS com 6,4% (ABIPLAST, 2024).

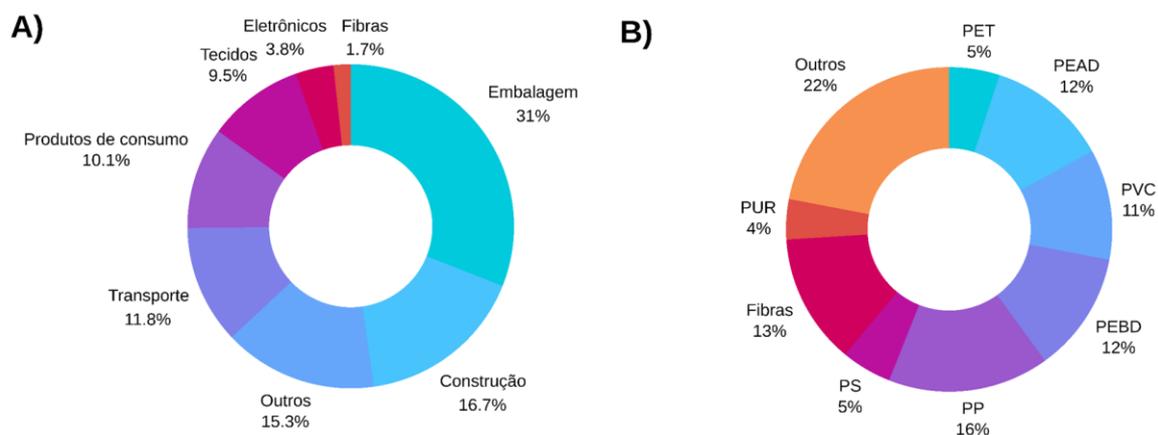


Figura 2 - Produção mundial de plástico por a) setor industrial e b) por polímero no ano de 2019. Fonte: adaptado de OECD (2022b).

Para o ano de 2060, a projeção é que o uso dos plásticos cresça para 1.231 milhões de toneladas sendo maior o crescimento nos países de economia emergente (OECD, 2022a). Apesar disso, os países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), composta majoritariamente por países de economias avançadas, continuarão sendo os maiores consumidores de plásticos em média per capita neste cenário (OECD, 2022a).

O aumento na produção e consumo de plástico tem provocado uma preocupação ambiental global devido à consequente geração de resíduos (DERRAIK, 2002). Entre 1950 e 2015 já haviam sido gerados cerca de 6,3 bilhões de toneladas de resíduos plásticos. Do total produzido apenas 9% foram reciclados, 12% incinerados e 79% foram mal gerenciados, ou seja, destinados em aterros ou diretamente no ambiente (GEYER et al., 2017; MONTAGNER et al., 2021; TOURINHO et al., 2019). No Brasil, só no ano de 2022, foram produzidos 13,7 Mt de resíduos plásticos, o equivalente a 64 kg de resíduo plástico por pessoa por ano (ABRELPE, 2022).

A projeção para a produção de resíduos plásticos é de um aumento de quase 3 vezes ao que foi visto no ano de 2019, de 353 Mt em 2019 para 1.014 Mt em 2060, como pode ser visto na Figura 3. A maioria dos resíduos é atualmente destinada em

aterros sanitários e a tendência se mantém na projeção feita até 2060. Resíduos mal gerenciados são aqueles lançados nas ruas, em locais abertos ou tratados em aterros sanitários não regulamentados.

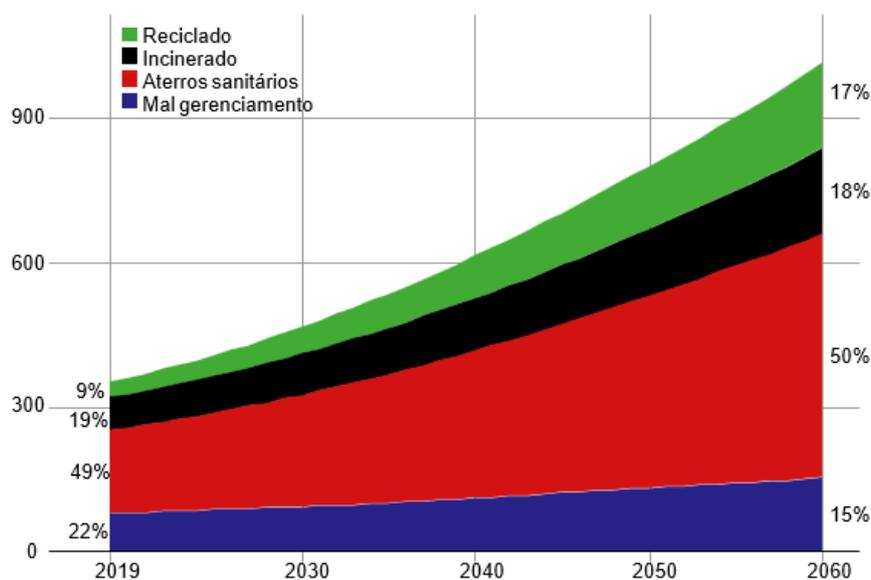


Figura 3 - Projeção do manejo de resíduos plásticos até 2060. Fonte: adaptado de (OECD, 2022a).

O crescente uso de plásticos, aliado à má gestão dos resíduos gerados, resultou em um lançamento generalizado desses materiais no ambiente, afetando todos os ecossistemas (OECD, 2022b). Muitos plásticos descartados no solo podem ser transportados para corpos hídricos por meio da ação de ventos e chuvas, seguindo um percurso que frequentemente começa em áreas terrestres, alcança rios e lagos e, por fim, desemboca nos oceanos. Estima-se que cerca de 80% dos resíduos plásticos encontrados no oceano tenham origem em sistemas terrestres (JAMBECK et al., 2015; WU et al., 2019). Um modelo global indica que entre 1,15 e 2,41 milhões de toneladas de resíduos plásticos entram no oceano anualmente através dos rios (LEBRETON et al., 2017).

A produção e uso do plástico contribui ainda para as mudanças climáticas visto a crescente emissão de dióxido de carbono ligadas a produção de resinas e, ainda, da incineração dos resíduos plásticos (UNEP, 2016; WWF, 2019). A longevidade dos plásticos é um outro problema. Por exemplo, sacolas plásticas de PEBD, plástico de uso único, possuem tempo de meia vida entre 5 a 250 anos na terra e de 3 a 58 anos nos ambientes marinhos (CHAMAS et al., 2020).

Há ainda um problema emergente em relação a poluição plástica, os microplásticos, que têm sido encontrados em amostras de água, sedimento e ar (GESAMP, 2015; UNEP, 2016; ZHANG et al., 2020). Essas partículas podem atingir áreas remotas devido a sua maior mobilidade ficando assim disponíveis para muitos seres vivos (OLIVATTO et al., 2018). Morte e lesões de aves aquáticas, peixes, mamíferos e répteis por conta do consumo e digestão destes materiais estão entre os efeitos dos microplásticos no ambiente (LAMICHHANE et al., 2023; SANA et al., 2020).

3.2 MICROPLÁSTICOS

Resíduos plásticos descartados diretamente no ambiente, mal gerenciados, sofrem processos de degradação, como fragmentações por ações físicas e químicas (GESAMP, 2015; UNEP, 2016). Este processo por sua vez gera detritos cada vez menores, os microplásticos. O primeiro relato na literatura científica sobre pequenas partículas plásticas no ambiente aconteceu no início da década de 1970 em uma pesquisa feita em ambiente marinho (BARBOZA; GIMENEZ, 2015; CARPENTER; SMITH, 1972).

O termo “microplástico” foi utilizado pela primeira vez no ano de 2004 a fim de conceituar partículas plásticas de tamanho reduzido (THOMPSON et al., 2004). A escala mais aceita para essas partículas foi sugerida pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) que diz que microplásticos são plásticos de dimensões inferiores a 5 mm (MASURA et al., 2015; MONTAGNER et al., 2021). Microplásticos já têm sido investigados em diversos ecossistemas, e alcançaram locais como o monte Everest, as profundezas do oceano e até mesmo o sangue humano (CUNNINGHAM et al., 2020; LESLIE et al., 2022; NAPPER et al., 2020).

Os microplásticos são classificados como primários e secundários. Os primários advêm de plásticos que são produzidos já em tamanho microscópico, como as microesferas presentes em cosméticos e creme dental (BERTOLDI, 2022; MONTAGNER et al., 2021). Os microplásticos secundários podem ser divididos em duas categorias: 1) aqueles formados durante o uso de um produto, como microplásticos gerados a partir da abrasão de pneus; e 2) aqueles produzidos a partir da degradação e fragmentação de plásticos originalmente maiores presentes no meio ambiente terrestre ou aquático (OECD, 2022b; OLIVATTO et al., 2018).

A degradação de materiais plásticos pode ser provocada por diversos fatores ambientais como exposição à radiação UV, temperatura, ação do oxigênio e umidade que resultam em alterações de propriedades dos polímeros como descoloração, fissuração superficial e fragmentação (LAMICHHANE et al., 2023; UNEP, 2016). Esse processo de deterioração dos plásticos na natureza gera microplásticos de formas diversas como fragmentos, fibras, filmes e esferas que persistem em diversos compartimentos ambientais (MONTAGNER et al., 2021).

Inúmeras atividades usam e lançam resíduos plásticos no ambiente, que podem alcançar diferentes compartimentos, como mostrado na Figura 4. Algumas das fontes de emissão de microplásticos em ambiente terrestre são: lixões, resíduos plásticos descartados diretamente no ambiente, desgaste de pneus e das pinturas de rodovias e até mesmo a técnica *mulching* utilizada na agricultura (BRIASSOULIS et al., 2015).

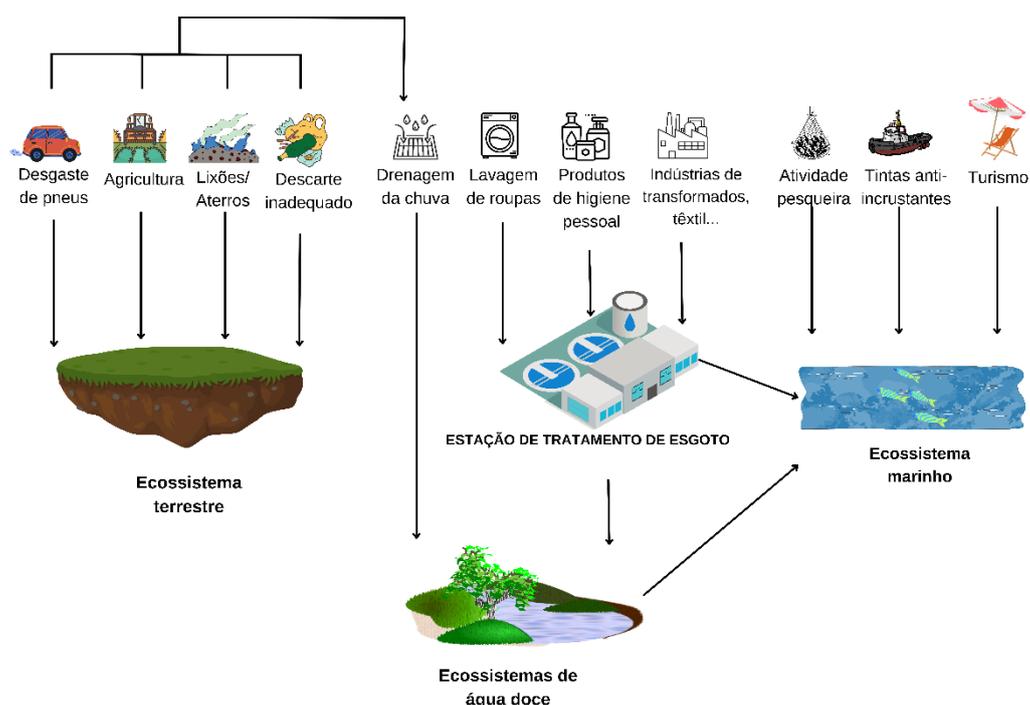


Figura 4 - Fontes de microplásticos em diferentes compartimentos ambientais. Adaptado de Wu et al. (2019) e Kye et al. (2023).

As partículas plásticas no ambiente terrestre podem alcançar corpos hídricos pela ação da chuva e ventos. Além disso, outras atividades também contribuem para a emissão dos microplásticos nesses sistemas como: deposição atmosférica, atividades pesqueiras e liberação de efluentes tratados e não tratados nos corpos aquáticos. Efluentes podem carregar microplásticos provenientes de atividades

domésticas como lavagem de roupas e uso de cosméticos com microesferas (KARBALAEI et al., 2018; LI et al., 2020; WU et al., 2019).

A presença dos microplásticos no ambiente pode aumentar a lixiviação de compostos químicos aplicados ao material na sua produção (OECD, 2022b). Além disso, metais, poluentes emergentes e poluentes orgânicos persistentes (POP), como bifenilas policloradas (PCBs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), podem se adsorver à superfície dos microplásticos sendo então transportados para outros compartimentos (LUCIO et al., 2020; OECD, 2022b; OLIVATTO, 2017; RAZEGHI et al., 2021; TOURINHO et al., 2019).

Ambientes de água doce eram considerados apenas como rotas de transporte dos detritos plásticos para mares e oceanos (MONTAGNER et al., 2021). Em 2006 houve a primeira publicação sobre a determinação de microplásticos em ambientes marinhos (BERTOLDI, 2022; NG; OBBARD, 2006). Apenas em 2012 foi publicado o primeiro estudo a investigar a presença de microplásticos em sistemas de água doce (ALENCASTRO, 2012; BERTOLDI, 2022). Cada vez mais é entendido que rios e lagos não se resumem a canais de transporte de microplásticos podendo também ser sumidouros temporários ou até mesmo de longo prazo dessas partículas sofrendo também seus efeitos prejudiciais (KUKKOLA et al., 2021). A Figura 5 mostra que os estudos que investigam a presença de microplásticos em matrizes aquáticas se centralizam mais no continente Asiático, Europeu e na América do Norte, sendo as regiões da América do Sul, Central e continente africano mais carentes de dados (KYE et al., 2023; LI et al., 2020).

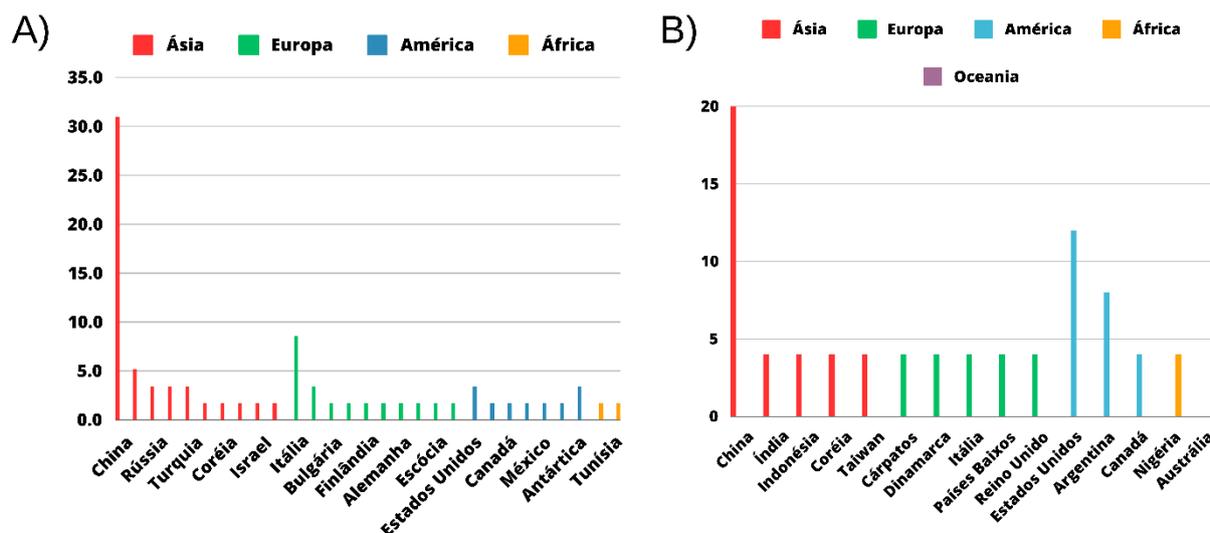


Figura 5 - Distribuição em porcentagem dos países nos quais os estudos sobre microplásticos em matrizes aquáticas foram conduzidos nos últimos 10 anos. a) estudos em compartimento marinho; b) estudos realizados em ambientes de água doce. Fonte: adaptado de (KYE et al., 2023).

3.3 AMOSTRAGEM, PREPARO DE AMOSTRA E CARACTERIZAÇÃO

Um desafio no estudo de microplásticos é a falta de padronização de métodos analíticos para amostragem, tratamento da amostra e caracterização devido à complexidade dos compartimentos ambientais nos quais as partículas podem estar presentes assim como o tamanho dos microplásticos (MONTAGNER et al., 2021). Apesar de existirem protocolos para estas etapas como as recomendações do NOAA e do *Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection* (GESAMP) ainda não há um método oficial para a determinação de microplásticos em cada compartimento ambiental, como em ambientes de água doce (GESAMP, 2015; MASURA et al., 2015; MONTAGNER et al., 2021).

Nas pesquisas que investigam a presença de microplásticos em diferentes compartimentos ambientais as técnicas utilizadas para amostragem, extração, enumeração e identificação diferem. Para matrizes aquáticas a forma de coleta mais empregada é o uso de redes. No preparo de amostra geralmente são realizadas duas etapas que podem ter sua ordem invertida: digestão da matéria orgânica, sendo o peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) amplamente usado; e separação por densidade, onde são usados sais como o cloreto de sódio (NaCl). A análise dos potenciais microplásticos encontrados é em sua maioria feita por inspeção visual, caracterização física, somada a caracterização química com o uso de técnicas espectroscópicas (PRATA et al., 2019).

3.4 AMOSTRAGEM

Considerando a amostragem em águas superficiais de corpos aquáticos de água doce, sejam eles lênticos ou lóticos, e no ambiente marinho, alguns métodos são encontrados na literatura como a amostragem com redes de coleta (DIBENEDETTO et al., 2023; EGESSA et al., 2020; ZHANG et al., 2023), para profundidades de até 1 m, baldes/frascos (MERCY et al., 2023) e coleta com bombas de amostragem (RAZEGHI et al., 2021; TAMMINGA et al., 2019).

As redes geralmente são fabricadas em nylon e podem ter abertura circular ou retangular com dimensões variadas, como pode ser visto na Figura 6, podem também possuir aberturas de malha variáveis. Na extremidade da rede geralmente há um copo de amostragem acoplado produzido em PVC. As redes de coleta podem entupir durante a amostragem devido a presença de material orgânico. Maiores faixas de malha, como 300 a 350 μm entopem com menor frequência, porém, retêm menores concentrações de partículas de certos formatos, como as fibras. O uso de malhas menores, 60 a 150 μm , retém com mais eficiência microplásticos menores, porém entopem com mais frequência (PRATA et al., 2019; RAZEGHI et al., 2021).

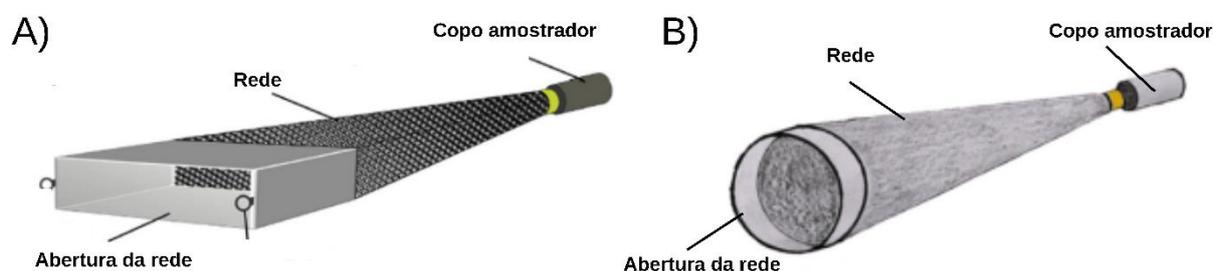


Figura 6 - Redes de amostragem de a) abertura circular e b) retangular. Fonte: adaptada de Silva et al. (2018) e Campanale et al. (2020).

As coletas com bombas de amostragem consistem no bombeamento da água usando um motor através de um filtro embutido. Nesse método a cobertura da área de amostragem é limitada podendo levar a uma falta de representatividade devido a variabilidade da distribuição espacial dos microplásticos (RAZEGHI et al., 2021). Por fim, baldes de aço também podem ser utilizados para amostragem (LIN et al., 2018). A água coletada deve ser derramada sobre um copo com filtro a fim de concentrar apenas as partículas sólidas da amostra. Esse método pode ser dificultoso frente a

necessidade de coleta de grandes volumes além de consumir muito tempo (PRATA et al., 2019).

3.5 PREPARO DE AMOSTRA

É possível resumir o preparo de amostras em duas etapas: separação das partículas e digestão da matéria orgânica, essas etapas se mostram importante devido a possível presença de matéria orgânica, plânctons, minerais e impurezas não dissolvidas na amostra (MONTAGNER et al., 2021). A separação das partículas ocorre através da peneiração, filtração e separação física. A filtração/peneiração da água pode ser feita diretamente no local da amostragem com baldes ou no laboratório com o conteúdo concentrado dentro dos copos amostradores das redes de amostragem, a abertura ou porosidade das membranas/peneiras varia de acordo com o tamanho das partículas a serem investigadas (MONTAGNER et al., 2021).

A separação por densidade é utilizada para isolar os microplásticos da matriz. Para esse fim, são utilizadas soluções salinas com altas densidades, quando comparadas à da água ($1,0 \text{ g/cm}^3$), a fim de compensar a densidade dos plásticos (MONTAGNER et al., 2021; PRATA et al., 2019). A solução salina de NaCl ($d=1,2 \text{ g/cm}^3$) (ROSE; WEBBER, 2019), que geralmente é aplicado em amostras marinhas, possui a vantagem de não ser tóxica, porém sua densidade é baixa comparada a outros sais (PRATA et al., 2019). A taxa de recuperação com o uso desse sal é menor que 90%.

Outros sais utilizados são o iodeto de sódio (NaI) ($d=1,6 \text{ g/cm}^3$) (ZIAJAHROMI et al., 2017) e o brometo de zinco (ZnBr_2) ($d=1,7 \text{ g/cm}^3$) (NAJI et al., 2021) que são aptos para separar polímeros mais pesados com uma taxa de recuperação de 99% frente aos <90% do NaCl (PRATA et al., 2019). O NaI possui a vantagem de poder ser reciclado por até 10 ciclos e é mais seguro ambientalmente do que o ZnBr_2 . Na Tabela 1 estão listados diferentes polímeros e a eficiência de separação dos plásticos com o uso das soluções salinas: NaCl, NaI e ZnBr_2 .

Tabela 1 - Separação dos polímeros pelos diferentes tipos de soluções usadas na separação por densidade. Adaptada de Prata et al. (2019).

Polímero	Densidade (g/cm ³)	NaCl (1,2 g/cm ³)	NaI (1,6 g/cm ³)	ZnBr ₂ (1,7 g/cm ³)
PP	0,9 - 0,91	+	+	+
PE	0,92 - 0,97	+	+	+
PA	1,02 - 1,14	+	+	+
PS	1,04 - 1,1	+	+	+
PET	1,37 - 1,45	-	+	+
PU	1,2	+	+	+
PVC	1,16 - 1,58	±	+	+
POLIÉSTER	1,24 - 2,3	-	+	+

+: ocorre separação; ± separação parcial; - não há separação. PU: poliuretano; PA: poliamida.

Um método alternativo de separação descrito na literatura é a separação física com óleo (PHINIKETTOU et al., 2024; SCOPETANI et al., 2020). Inicialmente sua aplicabilidade foi investigada para solos (CRICHTON et al., 2017), porém estudos posteriores passaram a utilizar óleo como alternativa para separação de MPs também em amostras aquosas (MANI et al., 2019; RODRIGUES et al., 2018). Essa técnica explora as propriedades oleofílicas dos plásticos (GAO et al., 2023), oferecendo uma vantagem sobre métodos que utilizam soluções salinas, pois é independente da densidade e do tamanho das partículas (LECHTHALER et al., 2020). Diferentes óleos são aplicados, como óleo de rícino, com taxa de recuperação de 99,9% (MANI et al., 2019), óleo de canola, com 96,1% de recuperação (CRICHTON et al., 2017), e óleo de oliva, com 93,5% (SCOPETANI et al., 2020). Embora essa técnica apresente baixo custo, ela requer uma etapa de limpeza adicional com álcool etílico ou hexano para remover resíduos de óleo. Quando aplicada a matrizes complexas, especialmente as ricas em matéria orgânica, a extração com óleo deve ser combinada com uma etapa de digestão (GAO et al., 2023; SONG et al., 2022).

Devido a presença de matéria orgânica nas amostras se faz necessária uma etapa de degradação para a eliminação desses interferentes que podem afetar a etapa de caracterização química. É importante que o método de oxidação utilizado não danifique as propriedades do polímero (MONTAGNER et al., 2021), para isso as

reações devem ser preferencialmente conduzidas à temperaturas brandas, não ultrapassando os 60 °C. Altas temperaturas podem danificar ou até mesmo destruir as partículas plásticas (MUNNO et al., 2018).

É possível encontrar na literatura remoções da matéria orgânica interferente por vias ácidas com o uso de ácido clorídrico (HCl) (KARAMI et al., 2017) e também com ácido nítrico (HNO₃) (CATARINO et al., 2017). As digestões ácidas possuem a desvantagem de degradar alguns polímeros como o PET e o nylon (poliamida) especialmente à altas temperaturas e concentrações (PRATA et al., 2019).

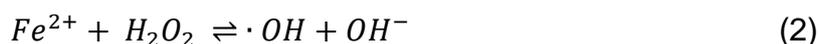
A remoção de matéria orgânica também pode ser básica, realizada através do uso de soluções de hidróxido de potássio (KOH) (DEHAUT et al., 2016; DING et al., 2022) ou hidróxido de sódio (NaOH) (CATARINO et al., 2017). Ambas proporcionam uma digestão eficiente da matéria orgânica, porém esse tipo de remoção também pode danificar ou descolorir os plásticos. O KOH pode descolorir materiais como o nylon e PVC e degradar o nylon, PE, policarbonato (PC), PET, LDPE e o acetato de celulose (AC). O NaOH pode também causar degradação do AC e PA e provocar, além da degradação, descoloração do PET e PVC (PRATA et al., 2019).

Há também a digestão com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), uma estratégia amplamente reportada na literatura, que promove uma remoção mais branda da matéria orgânica a depender das condições (ALFONSO et al., 2020; MONTAGNER et al., 2021; XU et al., 2023). É mais eficiente que a digestão ácida com HCl e básica com o NaOH, mas pode provocar alguma degradação e descoloração de partículas de PET e nylon (PRATA et al., 2019).

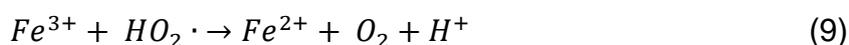
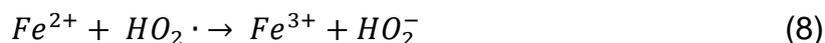
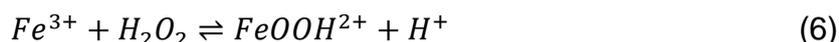
A decomposição do H₂O₂ em água (H₂O) e oxigênio gasoso (O₂), descrita pela Equação 1, é uma reação exotérmica cuja taxa aumenta significativamente com o incremento da temperatura, resultando em maior produção de oxigênio. A fim de oxidar compostos orgânicos, a ativação desse oxidante frequentemente requer a combinação com catalisadores ou reagentes adicionais. Além disso, em sistemas contendo matéria orgânica, o peróxido pode desencadear diversas reações catalíticas, variando de acordo com os agentes oxidantes presentes (MATTOS et al., 2003; TARGHAN et al., 2021). A interação com metais e grupos funcionais orgânicos nas amostras pode originar reações em cadeia, gerando radicais hidroxila (•OH). Entre essas reações, destaca-se a de Fenton, um sistema com H₂O₂ e sais ferrosos, que pode ocorrer sem a adição de ferro (Fe), utilizando apenas o Fe naturalmente presente nas amostras.



A Equação 2 apresenta a reação de Fenton, um processo altamente eficaz na remoção de compostos orgânicos, com uma taxa de reação mais rápida em comparação com a remoção utilizando apenas peróxido (FENG et al., 2020; NABI et al., 2022; TAG et al. 2017). Nesse processo oxidativo avançado (POA), há a formação do radical hidroxila que possui um padrão de redução elevado capaz de oxidar a matéria orgânica transformando-a em gás carbônico (CO₂), água (H₂O) e íons inorgânicos (NOGUEIRA et al., 2007). Os compostos orgânicos são oxidados pelos radicais hidroxila formados, como mostrado na Equação 3. Além disso, os radicais orgânicos podem competir com o H₂O₂ pelo Fe³⁺, Equação 4.



Na ausência de um substrato, o íon Fe (II) pode ser oxidado pelo radical hidroxila como na Equação 5. Os íons de ferro formados, Fe (II) e Fe (III), podem decompor o H₂O₂ formando também íons e radicais, como mostrado nas equações 6-9. A equação 10 mostra o efeito inibitório do processo pelo consumo do •OH e formação do radical hidroperoxila (HO₂•) que possui um potencial de redução menor prejudicando o processo de digestão. O radical HO₂• também é formado pela reação demonstrada na Equação 7. As equações 8 e 9 mostram as reações de regeneração do ciclo catalítico (NOGUEIRA et al., 2007).



Outra digestão reportada na literatura utiliza sais de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) (TUTTLE; STUBBINS, 2023) a fim de produzir radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), que atuam de forma semelhante aos radicais hidroxila e possuem um alto potencial de oxidação (Equação 11) (KIM et al., 2022; TAN et al., 2012). Essa reação é mais efetiva entre as temperaturas de 30-90 °C.



Após a digestão as amostras podem ser filtradas através de membranas de filtração, que podem ser de éster de celulose ou quartzo, por exemplo. As membranas devem ser armazenadas para posteriores análises.

3.6 CARACTERIZAÇÃO

A fim de determinar se as partículas encontradas são, de fato, microplásticos algumas etapas se fazem necessárias. A caracterização física permite a classificação das partículas como plástico a partir de aspectos como tamanho, forma (fibras, filmes, fragmentos ou esferas) e cor. Essa etapa pode ser feita por inspeção visual ou com o auxílio de microscopia, porém pode resultar em maior taxa de falsos negativos e/ou positivos (MONTAGNER et al., 2021; PRATA et al., 2019).

Uma outra alternativa de baixo custo que visa auxiliar a identificação visual é o uso de corantes como o vermelho do Nilo, um composto fluorescente (SHRUTI et al., 2022). Esse corante é hidrofóbico e interage com vários tipos de materiais plásticos, favorecendo assim a visualização destes microplásticos por microscopia de fluorescência (MONTAGNER et al., 2021). O método, contudo, apresenta algumas limitações, incluindo o risco de falsos positivos devido à fluorescência de polímeros naturais e/ou falsos negativos, devido a supressão da fluorescência causada por pigmentos coloridos presentes nos microplásticos (STURM et al., 2023).

Análises instrumentais são importantes para a confirmação de possíveis plásticos identificados e contados a partir da inspeção visual. É uma etapa importante que passa pelo desafio de caracterizar polímeros formulados com aditivos químicos de tamanho reduzido e envelhecidos por ação ambiental (MONTAGNER et al., 2021). Na literatura, para a análise dos microplásticos, já foram reportados o uso de técnicas como a espectroscopia no infravermelho médio (MIR, do inglês *mid-infrared*)

(DYACHENKO et al., 2017) e próximo (NIR, do inglês *near-infrared*) (PAUL et al., 2019) assim como o uso da espectroscopia Raman (LENZ et al., 2015).

A técnica da espectroscopia no infravermelho (IR, do inglês *infrared*) funciona através da interação da radiação eletromagnética na região do IR com o polímero. O espectro de absorção do polímero é obtido através de medidas de transmitância ou reflectância característico de cada tipo de material (MONTAGNER et al., 2021). A fim de selecionar o instrumento adequado para esta técnica é necessário considerar o tamanho dos microplásticos a serem analisados.

Partículas plásticas maiores que 500 μm podem ser investigadas com o uso do instrumento espectrômetro MIR com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared*). É possível também usar o acessório para a aquisição de dados por reflectância total atenuada (ATR, do inglês *attenuated total reflectance*) para as análises. Nessa técnica, os microplásticos isolados da matriz ambiental são prensados pelo cristal do ATR para a obtenção dos espectros (MONTAGNER et al., 2021; SILVA et al., 2018). Para partículas menores que 500 μm , que não são facilmente manuseáveis, faz-se necessário o uso de um espectrômetro acoplado a um microscópio (μFTIR) a fim de analisar o plástico depositado ainda na membrana.

Os espectros dos polímeros podem ser obtidos no modo de reflectância, transmitância ou ATR ($\mu\text{-ATR-FTIR}$) (MONTAGNER et al., 2021). Ambas as técnicas podem ser usadas no mesmo estudo, os microplásticos maiores podem ser separados manualmente e analisados pelo ATR-FTIR e os menores analisados diretamente na membrana da filtração por μFTIR (LINDEQUE et al., 2020).

Outra região que pode ser explorada é o NIR. Essa técnica é capaz de detectar microplásticos na faixa de tamanho de 200 μm a 5 mm (VIDAL; PASQUINI, 2021; ZHANG et al., 2019). Uma modalidade dessa técnica é a espectroscopia NIR combinada com imageamento em linha (*line-scan*), diferente do escaneamento pontual comum em microscópios. O *line-scan* possui a vantagem de realizar análises mais rápidas por ser capaz de escanear uma área amostral da ordem de centímetros em cerca de um minuto, entretanto é necessário um tratamento de dados mais complexo com quimiometria e tratamento de imagem (MONTAGNER et al., 2021).

Com a espectroscopia RAMAN é possível analisar microplásticos menores que 20 μm (ARAUJO et al., 2018). Apesar disso, algumas dificuldades podem ser enfrentadas com essa técnica como: maior número de variáveis instrumentais, o que dificulta a padronização do método, maior tempo de análise e possível degradação da

amostra provocada pelo laser. Microplásticos coletados de amostras ambientais apresentam certo grau de degradação, as fragmentações das cadeias poliméricas podem provocar alterações nas intensidades das bandas no espectro adquirido com essa técnica (MONTAGNER et al., 2021; PRATA et al., 2019).

3.7 BACKGROUND

A partir de um trabalho previamente desenvolvido por alunos do grupo AQQUA/UnB com a investigação da presença de microplásticos no Lago Paranoá (ALVES, 2021), onde o preparo das amostras foi realizado utilizando remoção de matéria orgânica por reação de Fenton e separação por densidade com solução de NaI, algumas mudanças mostraram-se necessárias com relação ao preparo das amostras.

Uma característica típica de ambientes lênticos, como o Lago Paranoá, é a carga elevada de algas devido à baixa movimentação da água (NASCIMENTO; BORTOLINI, 2022). Essas algas são materiais flutuantes que não perdem tal característica nas etapas de preparo de amostras. A presença expressiva desses materiais dificultou o preparo de amostra aplicadas. A Figura 7 ilustra o aspecto das membranas com o filtrado após o preparo das amostras, evidenciando desafios enfrentados ao longo do trabalho, como digestão incompleta da matéria orgânica, separação por densidade insuficiente e a presença de interferentes.



Figura 7 - Fotografias das membranas obtidas após preparo de amostra utilizando reação de Fenton e separação de densidade com solução salina de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$). Fonte: adaptado de Alves (2021).

A presença desses interferentes está relacionada à reação de Fenton aplicada, cuja eficiência pode ter sido limitada por dificuldades no controle das condições experimentais ou pela elevada carga de matéria orgânica presente na amostra (ALVES, 2021). Dito isso, a busca por um novo método se mostrou necessária a fim de se tornar possível isolar os microplásticos das amostras coletadas para o presente trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E ORGANIZAÇÃO

Neste trabalho, diferentes ensaios foram realizados para avaliar a eficiência de métodos de remoção de matéria orgânica e separação física, bem como a combinação mais adequada para análise de amostras frequentemente coletadas no Lago Paranoá.

Três métodos de digestão foram avaliados em um trabalho em rede promovido pelo INCTAA que contou com a colaboração de pesquisadores das seguintes universidades: Universidade de Brasília (UnB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Adicionalmente, foram conduzidos outros ensaios com amostras do Lago Paranoá para avaliar, mais detalhadamente, condições para a remoção de matéria orgânica, bem como diferentes estratégias para a separação física.

Assim, neste trabalho os ensaios foram organizados e serão apresentados como (i) Estudo Colaborativo (INCTAA) e (ii) Estudo Complementar (UnB). Finalmente, o método definido durante o Estudo Complementar foi aplicado para investigar a presença e caracterizar microplásticos no Lago Paranoá.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Para a coleta de amostras no Lago Paranoá, foram utilizados baldes de aço inox de 5 e 10 litros. Também foi utilizada uma rede de plâncton de 30 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento em forma de trapézio, com tela de poliamida e 60 µm de abertura de malha (LTC54, Limnotec), como pode ser visto na Figura 8. Em sua parte inferior, há um copo rosqueável de PVC de 150 ml com uma pequena abertura protegida com uma tela de poliamida também com 60 µm de abertura de malha, essa abertura funciona como uma saída para o excesso de água que pode ficar armazenado ali durante a coleta.



Figura 8 - Fotos da rede de plâncton utilizada na amostragem. a) rede de coleta b) copo amostrador.

Para o peneiramento das amostras foram utilizados copos de PVC, fornecidos pelo INCTAA, e peneira de aço inoxidável (Bertel) com abertura de 63 μm . Nas filtrações foram utilizadas as seguintes membranas: PVDF (0,45 μm , 4745H, Filtrilo), éster de celulose com porosidade de 0,45 μm e de 0,8 μm (Millipore) e membras de alumina (0,45 μm , Anodisc, Whatman). Para a lavagem das membranas, foi utilizada água ultrapura (Milli-Q, Millipore) e álcool etílico absoluto 99,5°.

Nas separações físicas foi aplicada solução de NaI (1,6 g/cm^3) preparada a partir do iodeto de sódio 99% (Sigma-Aldrich) e óleo de canola (Salada). Além disso, foi utilizado um novo sistema proposto por (NAKAJIMA et al., 2019) que consiste em uma vidraria desenvolvida para a separação de microplásticos em amostra de solos e foi chamada pelos autores de JAMSS. Essa vidraria é composta por duas bases como pode ser visto na Figura 9. O prato inferior possui um contêiner cilíndrico de vidro, sua base é fechada. A vidraria superior possui um tubo de vidro aberto. Para o processo de separação de densidade, os dois cilindros são empilhados de forma que os cilindros se somem e seja formado um único recipiente no qual a amostra pode ser adicionada. Os dispositivos utilizados no presente trabalho foram produzidos na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com o apoio do INCTAA.

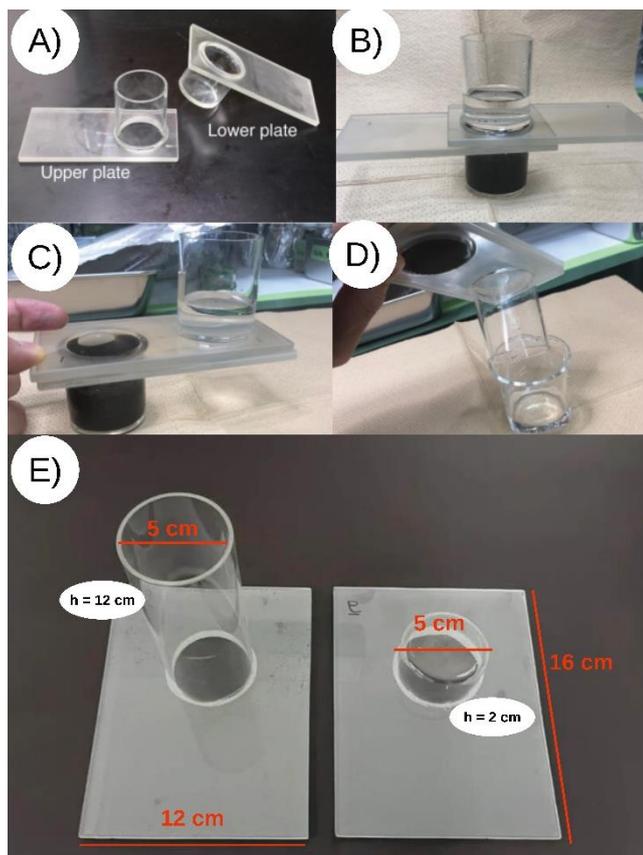


Figura 9 - Separador JAMSS. a) pratos inferior e superior; b) JAMSS durante a separação por densidade; c) desliza-se os dois pratos em direção oposto para separação dos interferentes (prato inferior) e sobrenadante (prato superior); d) retirada do sobrenadante com os microplásticos para posteriores etapas e) separador a ser utilizado no presente projeto. Fonte: adaptada de Nakajima et al. (2019).

Para a etapa de remoção da matéria orgânica, foi preparada uma solução aquosa de sulfato de ferro (II) 0,05 mol/L a partir do sulfato de ferro heptaidratado (Fmaia). Também foi preparada uma solução de persulfato de sódio 0,1 mol/L utilizando persulfato de potássio com pureza de 99% (Sigma-Aldrich). Adicionalmente, foram utilizados peróxido de hidrogênio a 35% (Sigma-Aldrich) e ácido sulfúrico PA (Merck).

4.3 ÁREA DE ESTUDO E PONTOS AMOSTRAIS

Este trabalho foi realizado no Lago Paranoá, um lago artificial localizado em Brasília, Distrito Federal (DF). Trata-se de um ambiente lântico de água doce, caracterizado por águas estacionárias, utilizado para diversos fins, como lazer, geração de energia e abastecimento. Além disso, o lago recebe efluentes provenientes de duas Estações de Tratamento de Esgoto: (i) ETE Brasília Sul (ETE

Sul) e (ii) ETE Brasília Norte (ETE Norte), o que pode contribuir para a introdução de poluentes nesse ambiente.

Para o ensaio de recuperação realizado no Estudo Colaborativo (INCTAA), foram coletadas 12 amostras nas margens do Lago Paranoá, no Pontão do Lago Sul. Para o Estudo Complementar (UnB) foram obtidas 6 amostras no Pontão do Lago Sul, para avaliação da eficiência de dois métodos de separação: (i) utilizando solução salina de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$) e (ii) separação com óleo de canola. Três amostras foram coletadas nas margens do lago, no Parque Deck Norte, para testar a inversão das etapas de preparo de amostra, bem como comparar a eficácia de métodos digestivos distintos.

Por fim, com o objetivo de aplicar o método definido após as etapas anteriores, assim como caracterizar microplásticos presentes no Lago Paranoá, uma coleta com embarcação foi realizada em duplicata em cinco pontos distintos (Tabela 2). Esses pontos foram previamente investigados por estudantes do grupo AQQUA da Universidade de Brasília (UnB) quanto à presença de elementos terras raras (AMORIM et al., 2019) e microplásticos (ALVES, 2021). A Figura 10 mostra a imagem de satélite da localização de todos os pontos amostrais no Lago Paranoá.

Tabela 2 - Pontos de coleta das amostras finais e suas coordenadas.

Pontos de coleta amostras finais	Nomenclatura	Coordenadas
Ponto 1	Braço do Bananal (BB)	15°44'27.4"S 47°52'29.8"W
Ponto 2	Braço do Riacho Fundo (RB)	15°50'31.4"S 47°54'16.8"W
Ponto 3	Represa do Lago (LD)	15°47'29.8"S 47°48'07.6"W
Ponto 4	Braço do Torto 2 (TB2)	15°45'52.8"S 47°49'22.6"W
Ponto 5	Braço do Torto 1 (TB1)	15°44'14.5"S 47°50'33.6"W

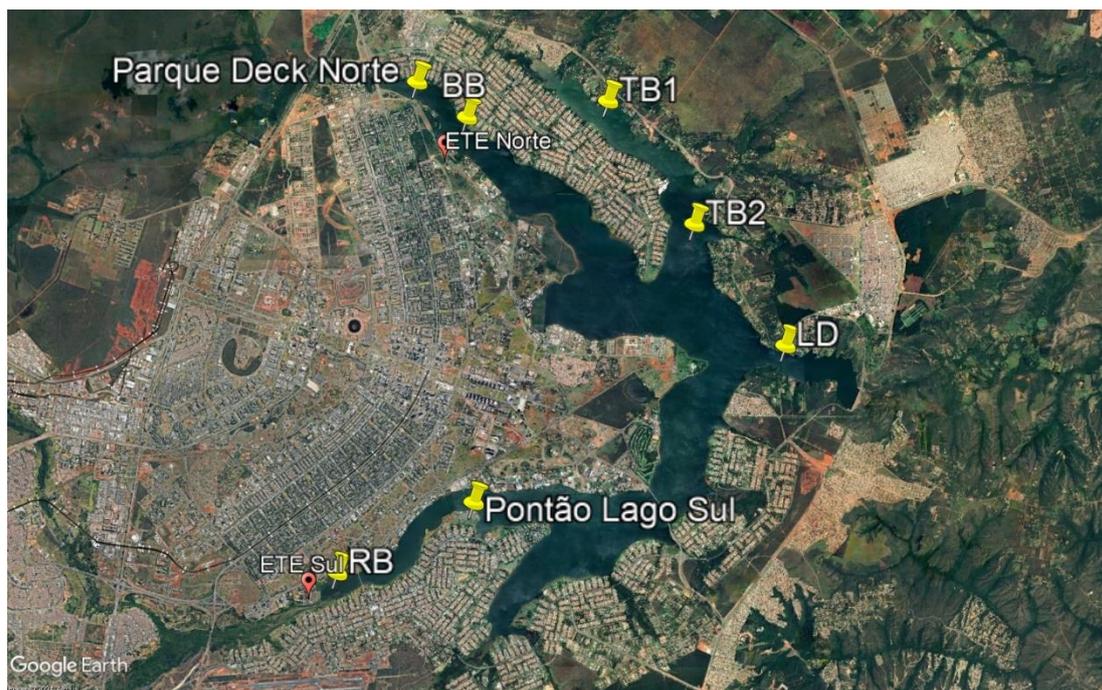


Figura 10 - Localização dos pontos amostrais no Lago Paranoá – DF. Fonte: GOOGLE (2023).

Os pontos amostrais Braço do Bananal (BB) e Braço do Riacho Fundo (RB) são próximos às Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) Brasília Norte e Brasília Sul respectivamente.

4.4 AMOSTRAGEM

A Figura 11 mostra os procedimentos realizados durante a coleta das 12 amostras destinadas ao Estudo Colaborativo (INCTAA). Na Figura 11A, é possível observar o aspecto do local de coleta com a presença de algas e materiais flutuantes.

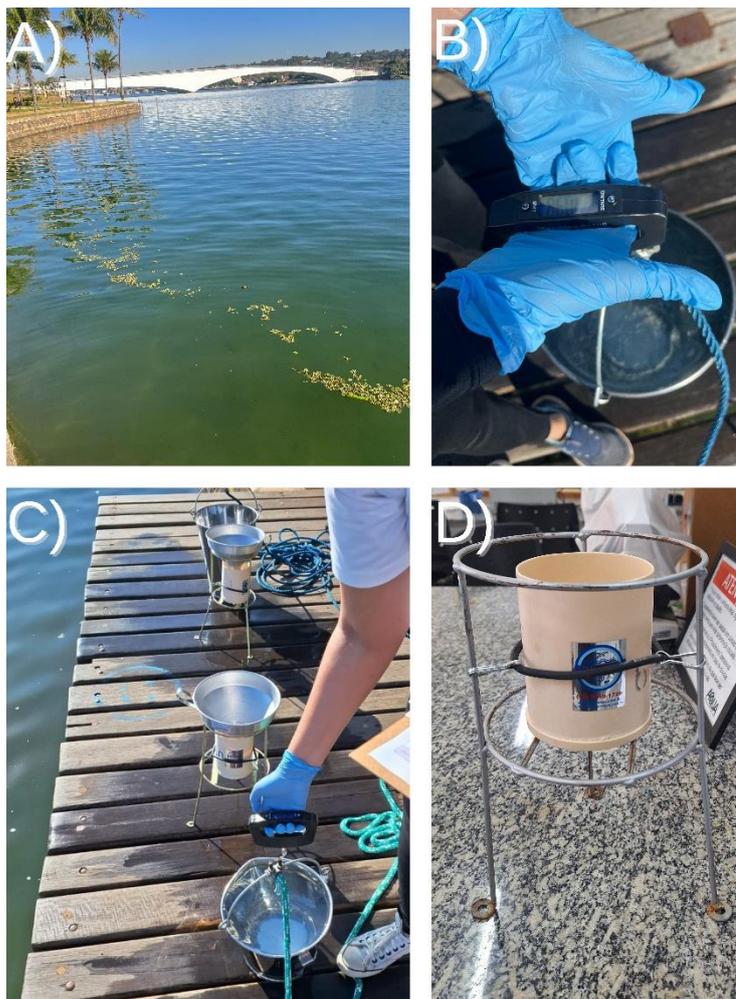


Figura 11 - a) Imagem do local de coleta no Pontão Lago Sul (DF) no dia da campanha amostral; pesagem do volume coletado com baldes de b) 10 litros e c) 5 litros; d) suporte com copo utilizado para filtrar a água coletada a fim de reter apenas os sólidos amostrados.

As amostras foram coletadas com baldes de 10 e 5 litros que foram pesados antes e após cada coleta com uma balança de mão (Figura 11B e C), a massa resultante foi registrada. Aproximadamente 50 litros de água foram coletados para cada amostra. Após cada coleta e pesagem do balde com água, o volume amostrado foi vertido em um copo de formato cilíndrico, ilustrado na Figura 11D, com malha com abertura de 63 μm em sua base a fim de reter apenas os sólidos coletados. Cada copo foi coberto com papel alumínio na abertura superior e na base e levado ao laboratório para o preparo de amostra.

Para o Estudo Complementar (UnB), amostras foram coletadas através do arraste horizontal da rede, próximo a margem do lago, por um período de 3 minutos. O material retido foi transferido para um vidro Schott de 250 ml com o auxílio de água ultrapura, como pode ser observado na Figura 12.

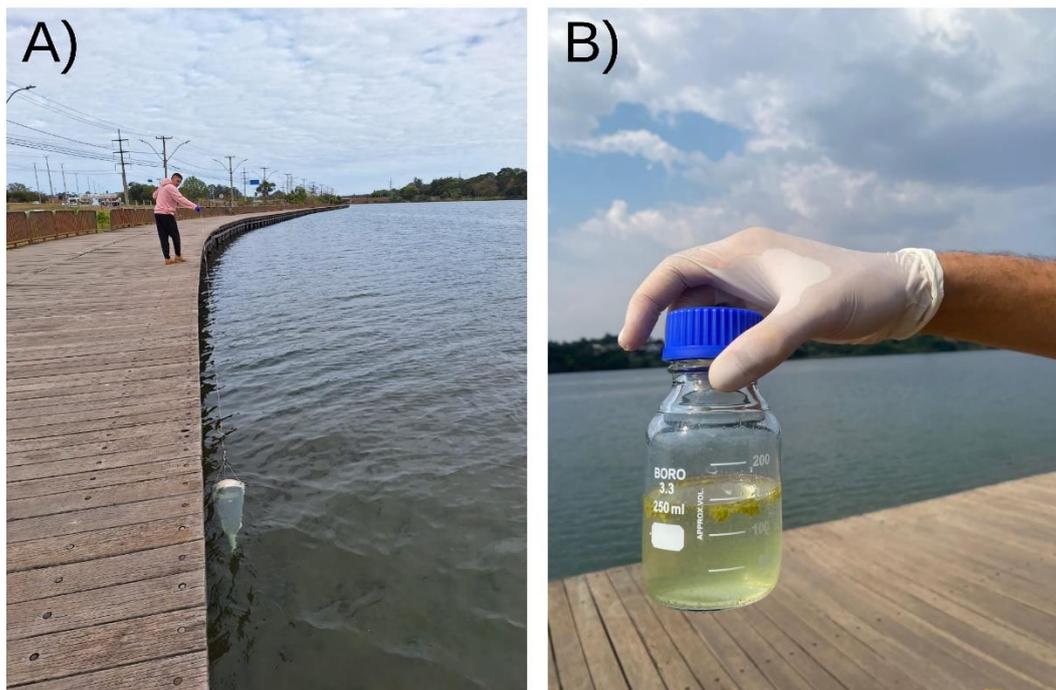


Figura 12 - Fotografias da coleta no Parque Deck Norte através do a) arraste da rede de amostragem; b) amostra armazenada no vidro Schott após coleta.

Para o acesso aos pontos amostrais no interior do lago, foi utilizada uma embarcação motorizada, ilustrada na Figura 13, disponibilizada pelo Instituto de Geociências da UnB.



Figura 13 - Fotografia da embarcação utilizada para coleta de microplásticos nas águas do Lago Paranoá - DF.

A Figura 14 apresenta fotos da coleta com embarcação. A coleta das amostras foi realizada com a rede de amostragem através do arraste horizontal, a rede era sustentada por uma haste de metal apoiada ao barco para mantê-la na posição correta durante todo o percurso (Figura 14A e B). A amostragem foi feita em baixas velocidades, aproximadamente 4 km/h, a fim de evitar agitação das águas e consequente ressuspensão de partículas, assim como o entupimento da rede (PASQUIER et al., 2022). Nos pontos LD, TB1 e TB2, a amostragem foi realizada por 5 minutos, enquanto nos pontos próximos às ETEs (BB e RB), o tempo de coleta foi reduzido para 3 minutos, com o objetivo de minimizar a captação de interferentes nesses locais. Na Figura 14C e D é possível notar a presença de algas e sujeiras no ponto RB, próximo a ETE. A amostragem foi realizada em duplicata para cada ponto. O piloto do bote foi orientado, quando possível, para que contornasse o ponto fazendo um “s” ou um círculo.

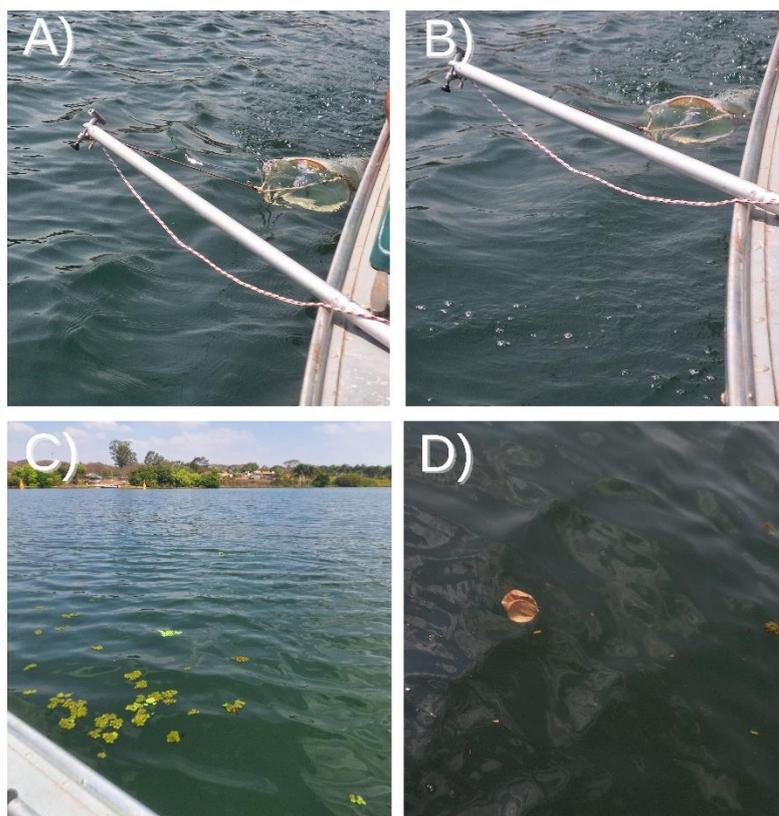


Figura 14 - Imagens da coleta feita no lago Paranoá com a e b) arraste horizontal da rede segurada por uma haste de metal; c) fotografia retirada próximo ao ponto RB mostrando floração de algas; d) imagem de um copo descartável boiando no Lago Paranoá.

Para a quantificação dos microplásticos, é necessário conhecer o volume de água amostrada. Essa informação foi adquirida através do uso de um fluxômetro mecânico 2030BR (LUNUS) acoplado na rede, durante a amostragem, e de sua área de abertura. O fluxômetro utilizado pode ser visualizado na Figura 15.



Figura 15 - Fotografias do fluxômetro mecânico 2030BR (LUNUS) utilizado.

Ao chegar aos pontos, com a utilização do Google Maps, o motor era desligado a fim de alocar a rede corretamente sem que houvesse contagem de giros pelo fluxômetro.

Após o tempo da amostragem, a rede era recolhida e o monitoramento do aplicativo finalizado. Em seguida, registravam-se os giros do fluxômetro para cada ponto de coleta, e a rede era lavada com água ultrapura. Durante a lavagem, os sólidos retidos ao longo da rede eram direcionados para o copo coletor, sendo o excesso de água removido pela saída do copo. Todas as partículas de tamanho superior a 60 μm coletados foram concentrados no copo ao final da rede. Por fim, o copo coletor era desrosqueado e seu conteúdo transferido para frascos de vidro Schott de 250 ml, previamente higienizados e etiquetados (Figura 16), que foram levados ao laboratório e armazenados na geladeira.



Figura 16 - Foto das amostras coletadas em duplicata.

4.5 PREPARO DE AMOSTRA

As amostras do Estudo Colaborativo – INCTAA, coletadas com baldes, foram peneiradas já no local da amostragem nos copos de PVC. As amostras coletadas com rede foram peneiradas no laboratório em peneiras de aço inoxidável. Depois de transferir as amostras para as peneiras, os vidros foram lavados com água ultrapura a fim de retirar as partículas retidas nas paredes dos frascos. Folhas, gravetos e partículas mesoplásticas (> 5mm) foram retiradas com pinças e lavadas com água ultrapura para que microplásticos presos, caso presentes, retornassem à peneira (Figura 17).



Figura 17 - Registro do peneiramento de uma amostra com peneira de aço inoxidável com abertura de 63 μ .

Em seguida, os sólidos retidos nos copos foram transferidos para béqueres de 250 ml com o auxílio de 100 ml de água ultrapura previamente filtrada, procedimento demonstrado na Figura 18.



Figura 18 - Foto do momento de transferência da amostra coletada da peneira para um béquer de 250 ml com o auxílio de água ultrapura.

Os béqueres contendo as amostras do Estudo Complementar (UnB) foram cobertos com papel alumínio com pequenos furos e levados à estufa de circulação (Ethik) para redução do volume. As amostras coletadas na margem do lago foram secas a 50 °C. Aquelas coletadas no interior do lago, foram secas a 40 °C a fim de não ultrapassar a temperatura de 45° C utilizada na etapa posterior da remoção. As amostras permaneceram na estufa até terem seus volumes reduzidos para aproximadamente 10 ml.

As amostras do Estudo Colaborativo (INCTAA) foram filtradas em membranas de PVDF previamente secas pesadas. As membranas com o filtrado foram secas na estufa a 50 °C e pesadas. Após a secagem, as amostras passaram inicialmente pela remoção da matéria orgânica, seguida pela separação por densidade com NaI (Figura 19).

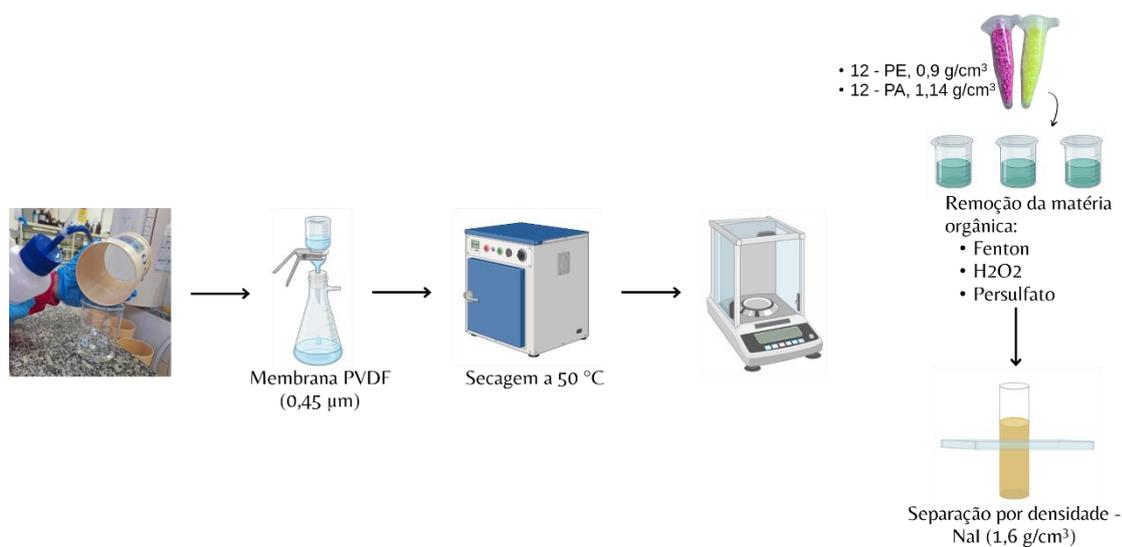


Figura 19 - Fluxograma das etapas de preparo de amostra realizadas no Estudo Colaborativo (INCTAA).

Como mostrado na Figura 20, após o peneiramento e secagem as amostras dos Estudos Complementares (UnB) coletadas no Parque Deck Norte, foram submetidas a separação por densidade e posterior remoção. Essa inversão teve como objetivo reduzir a quantidade de matéria orgânica submetida à oxidação e obter uma membrana final mais limpa.

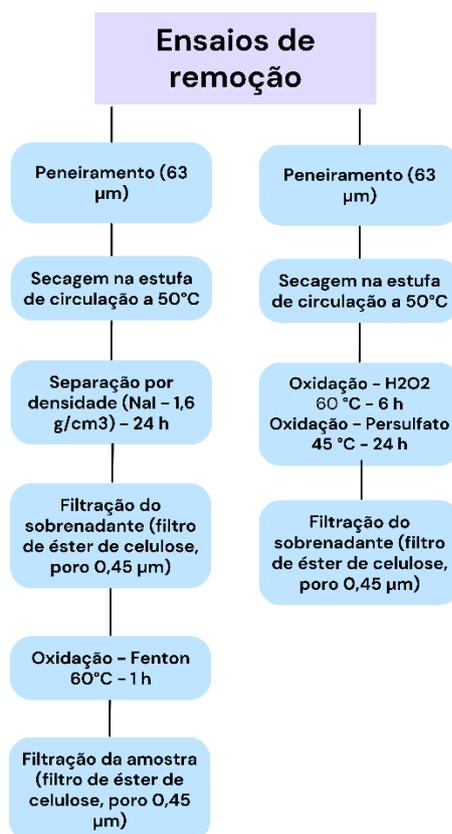


Figura 20 - Fluxograma das etapas seguidas nos ensaios de remoção dos Estudos Complementares (UnB).

A Figura 21 apresenta o fluxograma com as etapas do ensaio de recuperação aplicado às amostras coletadas nas margens do Lago, após peneiramento e secagem, como parte do estudo complementar. Esse ensaio teve como objetivo explorar diferentes métodos de separação.

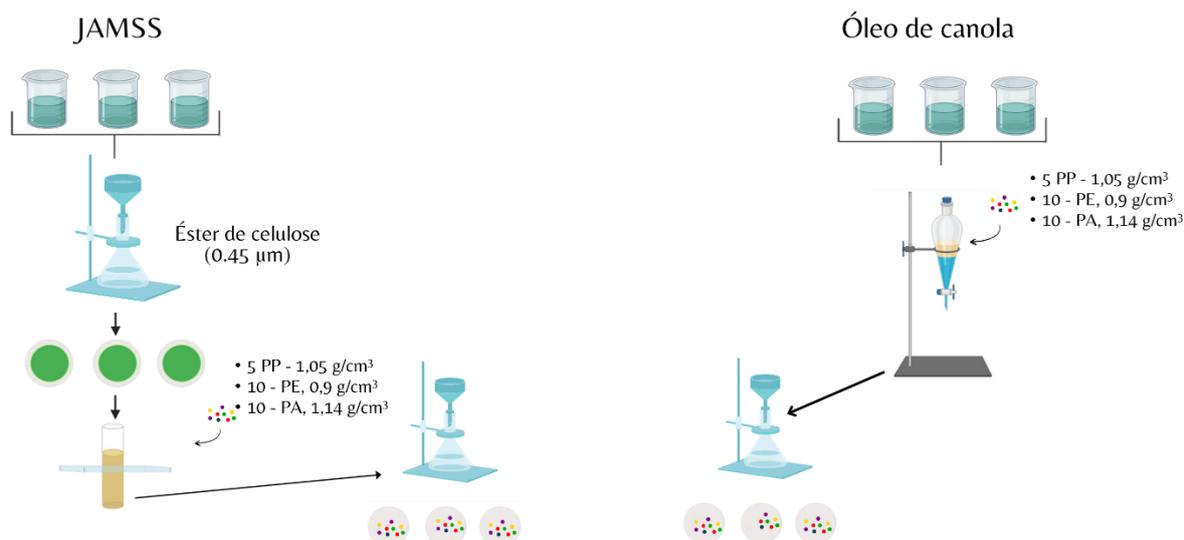


Figura 21 - Fluxograma do ensaio de recuperação realizado no Estudo Complementar (UnB) para avaliar diferentes métodos de separação.

Finalmente, as amostras finais seguiram a sequência de (i) separação e (ii) remoção de matéria orgânica com peróxido de hidrogênio, como mostrado na Figura 22.

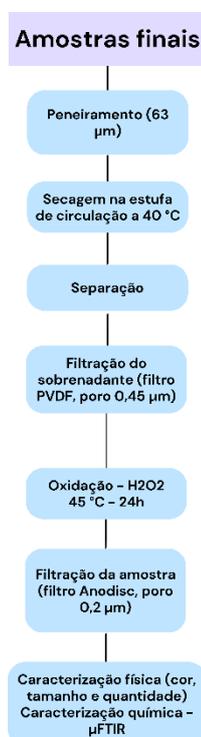


Figura 22 - Fluxograma do método definido durante o Estudo Complementar aplicado para investigar a presença e caracterizar microplásticos no Lago Paranoá.

Nos tópicos seguintes, será detalhado o método como cada foi realizada, tanto de oxidação quanto de separação física, independentemente da ordem específica adotada em cada ensaio.

4.5.1 Remoção de matéria orgânica

4.5.1.1 Peróxido de hidrogênio

Após a secagem, as membranas do Estudo Colaborativo (INCTAA), destinadas a digestão com H_2O_2 , foram alocadas em béqueres de 250 ml. Foram adicionados 100 ml de peróxido de hidrogênio em cada béquer que foi submetido a agitação suave em um agitador magnético (C-MAG HS7, IKA) a 50 °C por um período de 2 horas. Após esse período as membranas foram removidas e os sistemas foram mantidos em repouso à temperatura ambiente por mais 22 horas. Após as 24 horas completas, as amostras foram filtradas em membrana PVDF previamente pesadas.

Já nas amostras do Estudo Complementar (UnB) coletadas na margem do lago, foram adicionados 40 ml de H_2O_2 , o sistema foi submetido a agitação e aquecimento a 60 °C por 6 horas. Após o período de aquecimento, a amostra foi mantida em repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Ao final, as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose.

Para as amostras do Estudo Complementar (UnB) coletadas com embarcação, o procedimento de digestão com peróxido se deu da seguinte maneira: em cada béquer contendo amostra foram adicionados inicialmente 20 ml de peróxido de hidrogênio, sob agitação. Devido à redução de volume do reagente, foram adicionados mais 50 ml. Os béqueres foram alocados na estufa de circulação a 45 °C por 24 horas. Concluído esse tempo, as amostras foram filtradas em membranas Anodisc, o manuseio dessas membranas precisou ser realizado com cautela por serem quebradiças. Para retirá-las do sistema de filtração foram utilizadas espátulas de artesanato, como mostra a Figura 23.



Figura 23 - Foto da espátula utilizada para manuseio das membranas Anodisc.

4.5.1.2 *Persulfato de potássio*

Após a secagem, as membranas do Estudo Colaborativo (INCTAA), destinadas a remoção de matéria orgânica por persulfato, foram alocadas em béqueres de 250 ml. Foram adicionados 100 ml de persulfato de potássio 0,1 mol/L, sob agitação e aquecimento a 50 °C por 2 horas. Decorrido esse período, os béqueres foram deixados em repouso à temperatura ambiente por 22 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas em membranas de PVDF previamente pesadas.

Para as amostras do Estudo Complementar (UnB) coletadas na margem do lago, foram adicionados 40 ml de persulfato de potássio 0,1 mol/L. O sistema foi aquecido a 40 °C e mantido sob agitação por 1 hora. Ao final desse período, a amostra foi filtrada em membrana de éster de celulose.

4.5.1.3 *Fenton*

Para as digestões por Fenton foi utilizada a combinação de peróxido e sulfato de ferro (II). Para esta etapa as amostras foram alocadas em béqueres de 2 litros devido à instabilidade da reação.

Depois da secagem, as membranas do Estudo Colaborativo (INCTAA), destinadas a remoção de matéria orgânica por Fenton, foram alocadas em béqueres. Em cada béquer, foram adicionados 50 ml de uma solução de Fe (II) 0,05 mol/L em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol/L) e 50 ml de H_2O_2 em cada béquer. Cada sistema foi mantido sob agitação magnética branda a 50 °C por 2 horas. Após esse período, cada

béquer foi mantido em repouso por mais 22 horas a temperatura ambiente. Ao final, cada amostra foi filtrada em membrana de PVDF previamente pesada.

Para as amostras do Estudo Complementar (UnB) que passaram pela remoção por Fenton, foram adicionados 40 ml de H_2O_2 , 2,5 ml de H_2SO_4 e o mesmo volume de sulfato de ferro (II), seguindo o protocolo inicial aplicado pelo grupo AQQUA no ano de 2020 (ALVES, 2021). Após a estabilização, o sistema foi mantido sob agitação e aquecido a 60 °C por 1 hora. Em seguida, o béquer foi mantido em repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Por fim, a amostra foi filtrada em membrana de éster de celulose.

4.5.2 Separação física

4.5.2.1 Separação por densidade

Para as amostras do Estudo Colaborativo (INCTAA) e do Estudo Complementar (UnB) que passaram pela remoção antes da separação, foi seguido o seguinte procedimento: após as remoções, as membranas contendo o filtrado foram lavadas com solução de iodeto de sódio ($1,6 \text{ g/cm}^3$) em um béquer de 250 ml sob agitação magnética suave. Em seguida, o volume resultante foi transferido para o dispositivo JAMSS, e adicionou-se mais solução de NaI até que o volume total atingisse 200 ml. A mistura foi agitada com o auxílio de um bastão de vidro e os dispositivos foram mantidos em repouso por 24 horas.

Para as amostras do Estudo Complementar (UnB) que passaram pela separação por densidade antes da remoção de matéria orgânica, o procedimento adotado foi o seguinte: após a secagem, foram adicionados 50 ml da solução de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$) a cada béquer e a solução foi levemente agitada em um agitador magnético a fim de remover os resíduos de amostra retidos nas paredes da vidraria. Após cerca de 10 minutos, cada amostra foi transferida para o dispositivo JAMSS e mais 150 ml da solução salina foram adicionados a fim de completar 200 ml. A mistura foi agitada com um bastão de vidro e os sistemas foram mantidos em repouso por 24 horas. A Figura 24 mostra o dispositivo JAMSS durante a separação com NaI.



Figura 24 - Fotografia do sistema JAMMS durante separação por densidade com NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$).

Após o período de 24 horas, os pratos do JAMSS foram deslocados e a mistura da camada superior foi filtrada utilizando membrana de PVDF. Cada membrana foi lavada com água ultrapura durante a filtração para a retirada dos resíduos de NaI.

4.5.2.2 *Separação com óleo*

Para a separação com óleo, foram seguidos métodos já reportados na literatura (LECHTHALER et al., 2020) com algumas pequenas modificações. As amostras do Estudo Complementar (UnB), foram transferidas das peneiras para os béqueres com 100 ml de água ultrapura, este volume foi transferido para funis de separação, aos quais foram adicionados 10 ml de óleo de canola. Os sistemas foram mantidos em repouso por 1 hora. Após a separação, a os sólidos presentes na parte inferior de cada funil foram eliminados e o restante do conteúdo foi filtrado em membrana de éster de celulose. Este ensaio foi realizado em triplicata.

Para as amostras do Estudo Complementar (UnB) voltadas a caracterização de MPs no Lago, a separação com óleo de canola foi realizada no dispositivo JAMSS a fim de evitar possível entupimento da torneira dos funis e consequente perda de analitos. As amostras foram então transferidas para os dispositivos JAMSS os quais já estavam com 10 ml de óleo de canola. O sistema foi agitado com um bastão de vidro e permaneceu em repouso também por uma hora. Após esse período, os pratos do JAMSS foram arrastados, para que o processo fosse interrompido e a fração

sobrenadante foi filtrada em membrana PVDF. Após todas as filtrações, cada membrana foi lavada com álcool etílico a fim de remover resíduos de óleo.

4.6 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

Para os ensaios de recuperação realizados no Estudo Colaborativo (INCTAA), as 12 amostras disponíveis foram distribuídas aleatoriamente em 3 grupos de 4 amostras (Tabela 3). Em cada grupo, a primeira amostra foi reservada como controle, enquanto às demais foram incorporadas 12 partículas de poliamida (PA) e 12 partículas de polietileno (PE). Estes padrões foram fornecidos pela UFRGS com apoio do INCTAA.

Tabela 3 - Organização das amostras em três grupos com relação ao tipo de digestão a ser aplicado no conjunto.

Peróxido de hidrogênio	Persulfato	Fenton
Oxi.C	Per.C	Fen.C
Oxi.1	Per.1	Fen.1
Oxi.2	Per.2	Fen.2
Oxi.3	Per.3	Fen..4

A Figura 25 mostra o PE, cor rosa, e o PA, cor verde. Os padrões de PE foram obtidos através da moagem criogênica. Já as partículas de PA foram obtidas a partir do corte manual com tesoura. Ambos foram peneirados a fim de se obter partículas na faixa de 500 μm - 1 mm.



Figura 25 - Fotografia dos padrões utilizados nos ensaios de recuperação do INCTAA sendo o rosa o PE e o verde o PA.

Após os procedimentos de remoção de matéria orgânica, as partículas foram contadas por inspeção visual e microscopia óptica de modo a permitir o cálculo da recuperação. Este ensaio de recuperação buscou avaliar a eficiência dos diferentes métodos tanto pelo aspecto visual das membranas quanto pela contagem das partículas recuperadas, fornecendo informações essenciais para comparar os procedimentos aplicados.

No Estudo Complementar (UnB), buscou-se avaliar a recuperação de diferentes polímeros em dois métodos de separação: com solução de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$) em dispositivos JAMSS e com óleo de canola utilizando funis de separação. Para isso, foram adicionadas aos dispositivos de separação 5 partículas de PP ($0,9 \text{ g/cm}^3$ - Sigma-Aldrich), 10 de PE ($0,9 \text{ g/cm}^3$) e 10 de PA ($1,14 \text{ g/cm}^3$), sendo estes dois últimos os mesmos utilizados no Estudo Colaborativo (INCTAA). Após os processos de separação, a eficiência foi avaliada com base na aparência final das membranas e na recuperação dos padrões previamente adicionados que foram contabilizados com o auxílio de um microscópio óptico.

4.7 CARACTERIZAÇÃO

Todas as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica (K55-BA, Olen), com objetivas de 4X e 10X, e o software S-EYE 2.0, como observado na Figura 26. Todos os microplásticos medidos foram contabilizados e registrados em uma planilha do Excel. Para as amostras do Estudo Complementar (UnB) foram também documentados: tamanho, forma e cor.



Figura 26 - Fotografia do microscópio utilizado para contagem dos microplásticos feita na capela de fluxo laminar.

A fim de determinar se as soluções oxidativas utilizadas no Estudo Colaborativo (INCTAA) interferiram no espectro dos polímeros adicionados, as partículas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho no modo ATR (FTIR 4100, Jasco) antes e após cada digestão. As análises de espectroscopia foram realizadas em modo reflectância na região entre $4000-650\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans.

Para a caracterização química das amostras do Estudo Colaborativo (UnB), foram realizadas análises espectroscópicas utilizando o μ FTIR (LUMOS I, Bruker), disponibilizado pelo laboratório do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal (Figura 27). Com o intuito de construir um banco de referência espectral, foram analisados padrões comerciais de seis polímeros amplamente utilizados: PA, PE, PP, PS, PET e PVC. Adicionalmente, medições foram feitas em uma membrana Anodisc sem amostras, a fim de identificar possíveis interferências do material da própria membrana. O imageamento das membranas foi realizado em uma faixa central, abrangendo tanto as partículas nas bordas quanto no centro. Dentro dessa área, os microplásticos identificados visualmente no microscópio foram selecionados manualmente para a análise espectral subsequente. As medições espectroscópicas ocorreram no modo de reflectância, cobrindo a faixa espectral de $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.

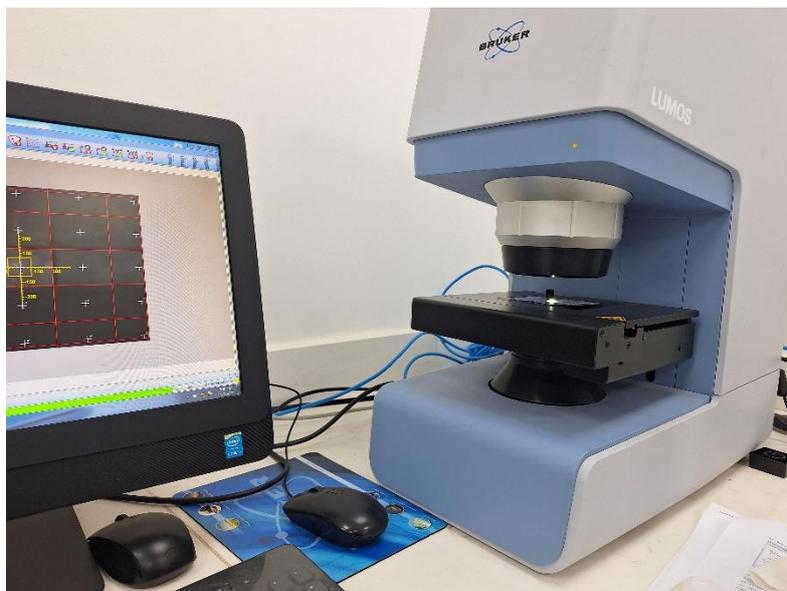


Figura 27 - Imagem do μ -FTIR utilizado na caracterização química das amostras.

4.8 TRATAMENTO DE RESULTADOS

Os espectros obtidos por ATR foram processados utilizando o software *Origin 2024b*, enquanto os espectros gerados por μ FTIR foram tratados por meio do software MATLAB. Para a identificação dos tipos de microplásticos presentes nas amostras coletadas no Lago Paranoá, foram aplicadas ferramentas quimiométricas, incluindo a Análise de Componentes Principais (PCA) e o método *K-Nearest Neighbors* (KNN). A técnica PCA foi utilizada para reduzir a dimensionalidade dos dados espectrais, permitindo visualizar as similaridades e diferenças entre os espectros. Em sequência, o método KNN foi empregado, utilizando $k = 4$, para calcular a proximidade entre os espectros das partículas analisadas e os espectros dos polímeros do banco de referência, possibilitando uma classificação mais precisa.

4.9 CONTROLE DE QUALIDADE

Contaminação por microplásticos provenientes de outras fontes, como a roupa do analista, e possível superestimação nas contagens de microplásticos são erros que podem acontecer no estudo (MONTAGNER et al., 2021; SILVA et al., 2018). A fim de reduzir possíveis erros e promover a confiabilidade e comparabilidade dos dados obtidos é necessária a inclusão de ações de controle durante todas as etapas do método (FERNANDES et al., 2022).

Para esse fim, foram adotadas algumas práticas: a) durante a coleta, preparo de amostra e análise os analistas envolvidos utilizaram roupas de algodão a fim de evitar a contaminação das amostras por fibras poliméricas sintéticas; b) no laboratório foi utilizado jaleco rosa (Figura 28A) durante todo o processamento e análise da amostra a fim de detectar contaminação proveniente das roupas; c) algumas análises foram realizadas no Laboratório de Análises em Epidemiologia Baseada no Esgoto (LAEBE), um ambiente menor e fechado que integra o laboratório AQQUA, devido a menor circulação de pessoas nesse espaço; d) o espaço foi sempre limpo antes do manuseio das amostras; e) foram utilizados materiais de vidro e metais preferencialmente; f) as soluções de trabalho foram filtradas 3 vezes com membranas de 0,45 μm (Figura 28B); g) todo o material que continha amostra era fechado com folhas de alumínio e só abertas quando necessário; h) a contagem das partículas, período de exposição das amostras, foi feita em capela de fluxo laminar para evitar a contaminação por deposição atmosférica. (FERNANDES et al., 2022; LINDEQUE et al., 2020; MONTAGNER et al., 2021).



Figura 28 - a) Foto das analistas com jaleco de algodão cor de rosa utilizado durante as análises das amostras; b) Imagem da filtração do óleo utilizado no presente trabalho a fim de eliminar possíveis contaminações de microplásticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO COLABORATIVO – INCTAA

As massas das membranas, tanto sem amostras quanto com os sólidos retidos após filtração e secagem, estão apresentadas na Tabela 4. Esses valores foram determinados com o objetivo de registrar as massas iniciais dos sólidos coletados nas amostras.

Tabela 4 - Dados de massa das membranas de PVDF e amostras antes da digestão.

Amostra	Massa das membranas de PVDF (mg)	Massa da membrana + massa da amostra (mg)	Massa da amostra (mg)
Oxi.C	97,85	108,09	10,24
Oxi.1	101,65	102,62	0,97
Oxi.2	105,64	107,57	1,93
Oxi.3	105,59	107,84	2,25
Per.C	99,25	104,86	5,61
Per.1	102,97	104,57	1,60
Per.2	103,09	105,32	2,23
Per.3	106,97	108,42	1,45
Fen.C	108,45	110,57	2,12
Fen.1	107,74	109,36	1,62
Fen.2	105,90	108,12	2,22
Fen.3	106,51	109,29	2,70

As massas residuais das amostras após a digestão e as quantidades de padrões remanescentes por amostra estão dispostas nas Tabelas 5, 6 e 7. A massa da amostra depois da etapa de remoção da matéria orgânica foi encontrada após o desconto da massa da membrana e dos padrões adicionados.

Tabela 5 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por peróxido de hidrogênio.

Amostra	Massa da amostra após digestão (mg)	Quantidade de padrões recuperados
Oxi.C	3,80	-
Oxi.1	1,31	12 PE / 12 PA
Oxi.2	1,67	11 PE / 11 PA
Oxi.3	1,40	12 PE / 08 PA

Tabela 6 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por persulfato de potássio.

Amostra	Massa da amostra após digestão (mg)	Quantidade de padrões recuperados
Per.C	2,11	-
Per.1	1,05	11 PA / 12 PE
Per.2	1,43	12 PA / 12 PE
Per.3	1,26	12 PA / 12 PE

Tabela 7 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por Fenton.

Amostra	Massa da amostra após digestão (mg)	Quantidade de padrões recuperados
Fen.C	3,27	-
Fen.1	2,20	12 PA / 12 PE
Fen.2	2,93	12 PA / 12 PE
Fen.3	2,34	10 PA / 11 PE

Com base nos dados apresentados nas Tabelas 4 a 7, foi possível observar comportamentos distintos entre os métodos de digestão avaliados. Duas das amostras processadas com peróxido de hidrogênio apresentaram um aumento na massa após a digestão, o que pode estar associado à formação de resíduos adicionais durante o processo. Em contraste, todas as amostras tratadas com persulfato de potássio apresentaram uma redução na massa dos sólidos, além de demonstrar a maior eficiência na recuperação dos polímeros adicionados. Por outro lado, a digestão por reação de Fenton resultou em um aumento de massa em três das quatro amostras avaliadas, o que sugere a formação de interferentes, como precipitados de hidróxido de ferro. Esses interferentes são claramente visíveis pelo aspecto das membranas após a etapa de remoção da matéria orgânica, conforme ilustrado na Figura 29.

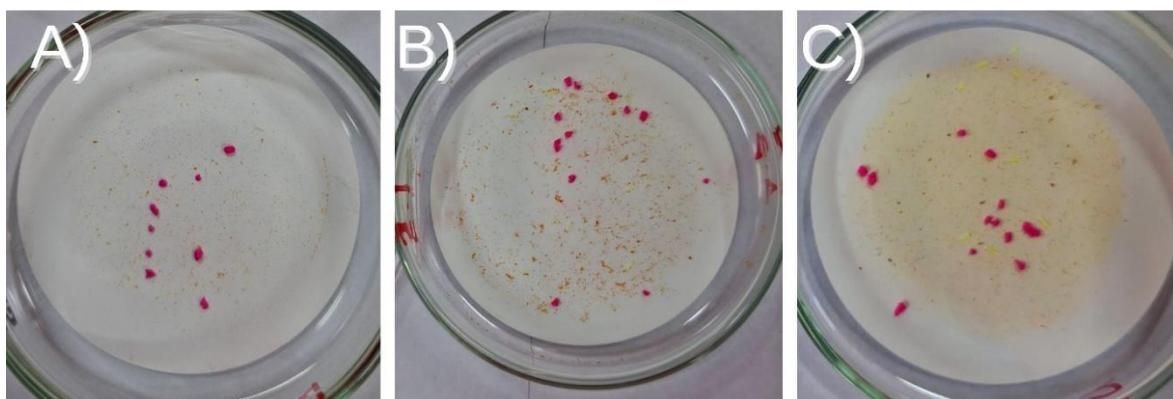


Figura 29 - Imagem das membranas contendo uma amostra digerida por cada processo testado a) peróxido de hidrogênio, b) persulfato de potássio e c) Fenton.

Embora as amostras digeridas com peróxido de hidrogênio tenham exibido as menores recuperações para os polímeros adicionados (Tabela 5), o filtrado resultante gerou membranas consideravelmente mais limpas em comparação aos demais métodos (Figura 29A). No entanto, foi observada uma leve perda de coloração em algumas partículas de PE, indicando um possível efeito do processo oxidativo nos polímeros. Por outro lado, as membranas provenientes do tratamento com persulfato

de potássio apresentaram um aspecto menos limpo sendo observada a formação de pontos avermelhados (Figura 29B). Já as amostras digeridas com a reação de Fenton resultaram em membranas com fundo amarelado (Figura 29C). Em amostras com maior carga de matéria orgânica, como as coletadas com redes de plâncton, a formação de camadas espessas de resíduos pode dificultar a posterior identificação e quantificação dos microplásticos sob microscopia, destacando uma limitação desse método.

Após as contagens, foi realizada a etapa de separação por densidade em todas as amostras. Em nenhuma das amostras observou-se separação expressiva. As membranas finais para cada método podem ser observadas nas Figuras 30, 31 e 32.

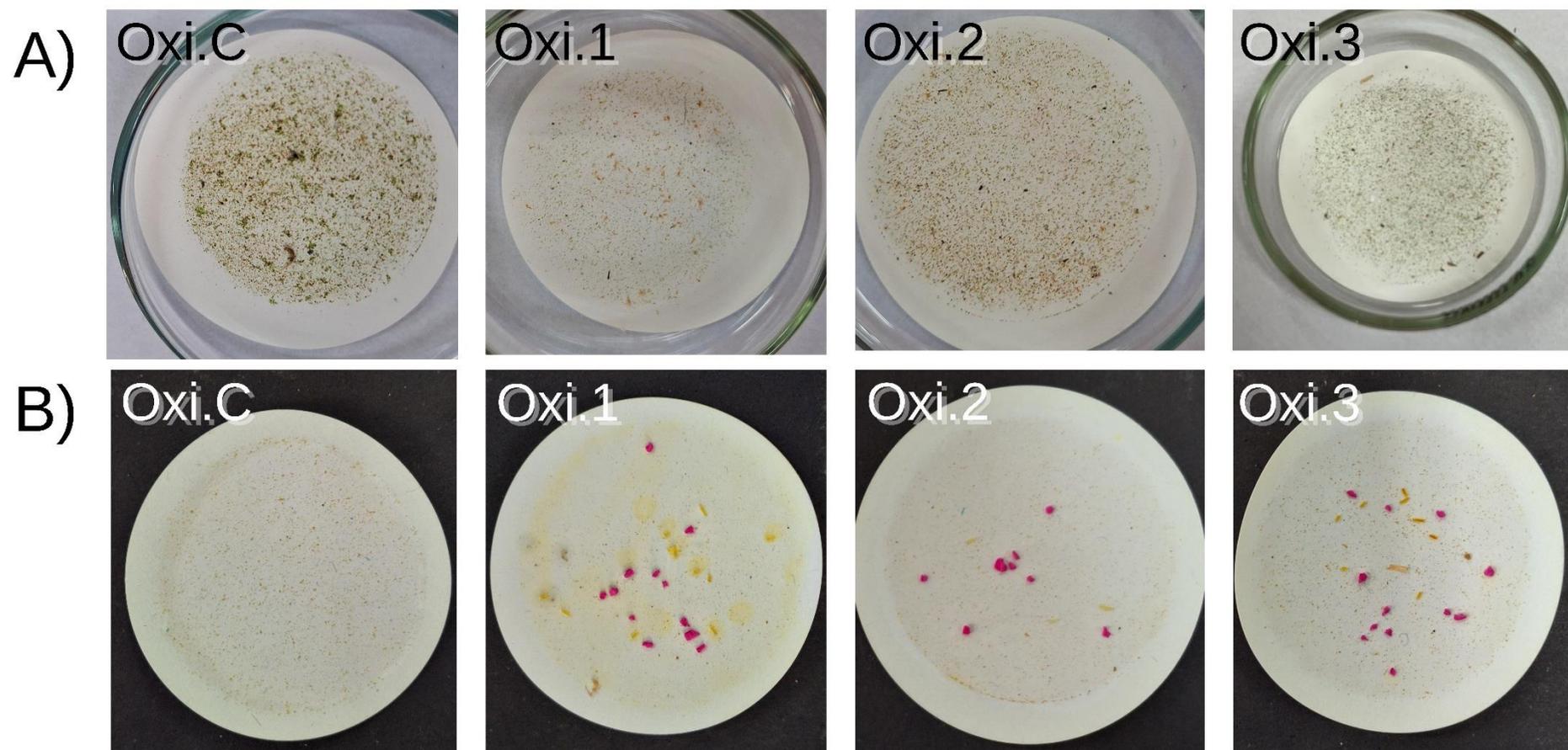


Figura 30 - Imagens das membranas a) iniciais e b) finais após preparo de amostra com digestão por peróxido de hidrogênio e separação por densidade com solução salina de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$).

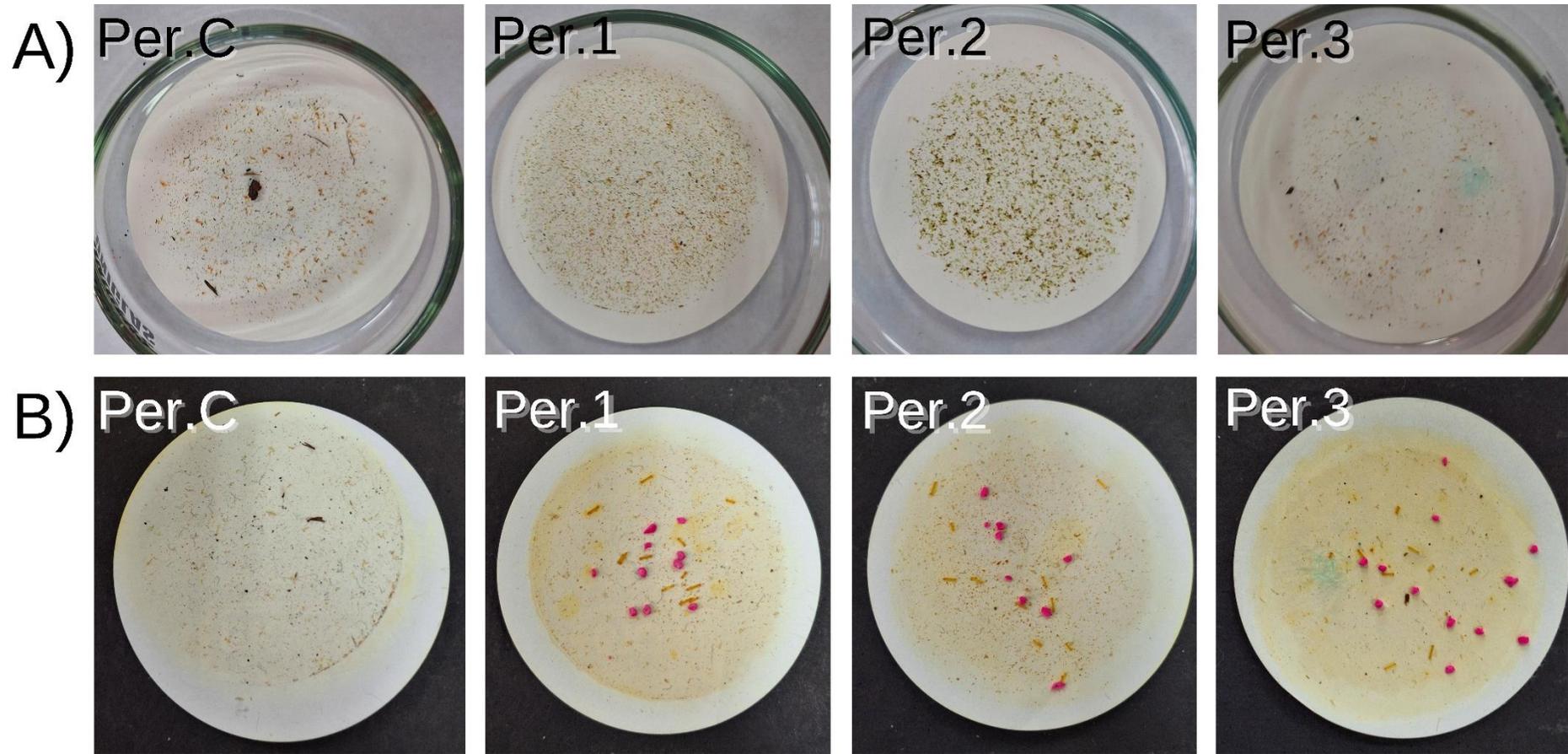


Figura 31 - Imagens das membranas a) iniciais e b) finais após preparo de amostra com oxidação por persulfato de potássio e separação por densidade com solução salina de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$).

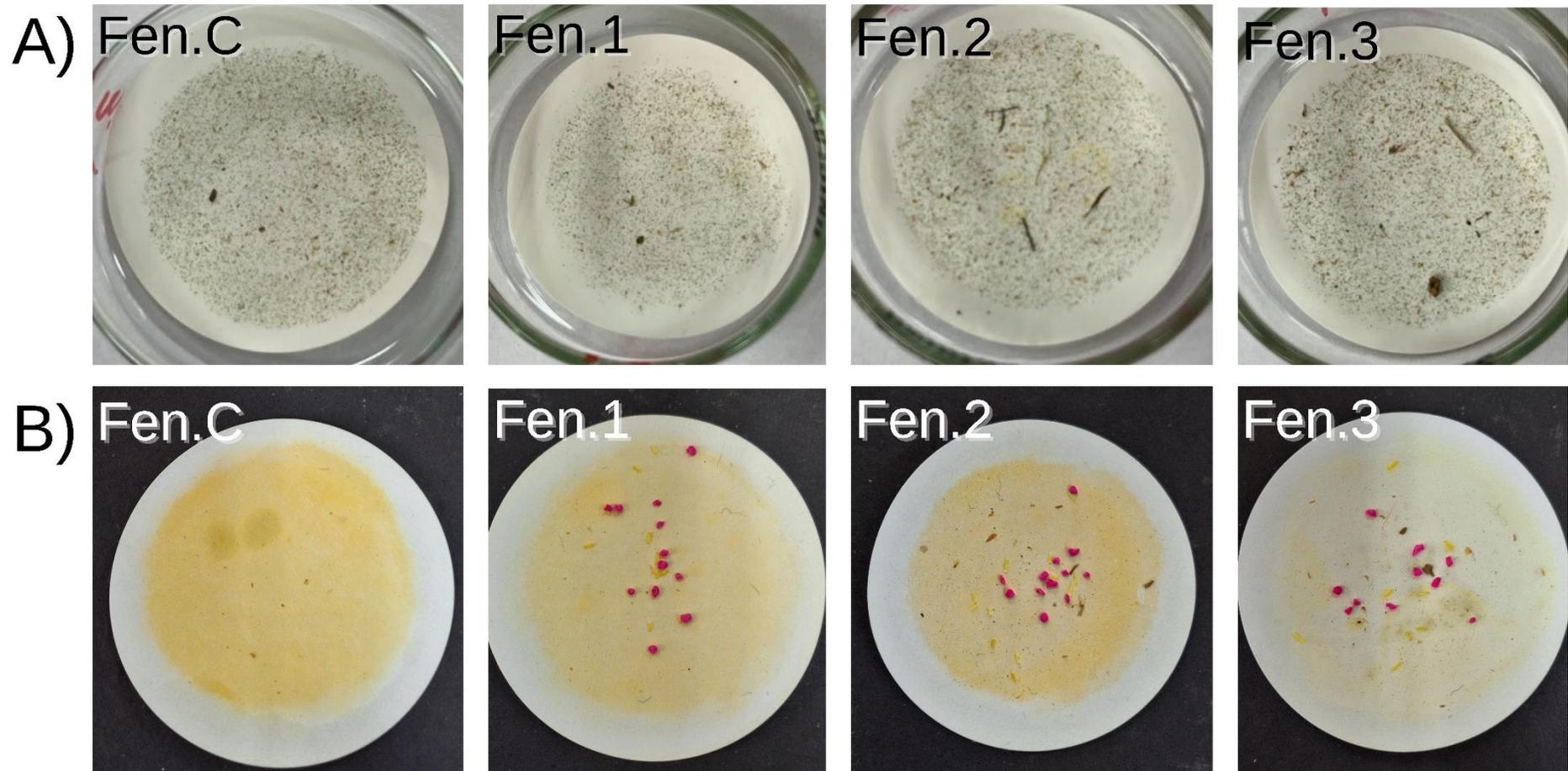


Figura 32 - Imagens das membranas a) iniciais e b) finais após o preparo de amostra com digestão por Fenton e separação por densidade com solução salina de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$).

As Figuras 30 a 32 evidenciam que todas as membranas adquiriram uma coloração amarelada após a etapa de separação por densidade, sendo esse efeito mais pronunciado nas membranas submetidas à digestão por Fenton. Essa coloração é, muito provavelmente, resultado de resíduos remanescentes da solução salina utilizada no processo, que permanecem aderidos às membranas após a filtração.

As massas das membranas foram pesadas antes e depois da filtração. Após a separação por densidade, os padrões foram novamente contados. As massas e as recuperações para cada amostra estão dispostas nas Tabelas 8 - 10.

Tabela 8 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por peróxido de hidrogênio e separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm³).

Amostra	Massa das amostras após separação (mg)	Quantidade de padrões recuperados
Oxi.C	14,35	-
Oxi.1	2,89	12 PE / 12 PA
Oxi.2	7,77	10 PE / 5 PA
Oxi.3	6,09	12 PE / 8 PA

Tabela 9 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por persulfato e separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm³).

Amostra	Massa das amostras após separação (mg)	Quantidade de padrões recuperados
Per.C	1,80	-
Per.1	1,72	10 PE / 12 PA
Per.2	2,51	9 PE / 11 PA
Per.3	10,75	12 PE / 9 PA

Tabela 10 - Massas das amostras e recuperação dos padrões após digestão por Fenton e separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm³).

Amostra	Massa das amostras após separação (mg)	Quantidade de padrões recuperados
3.1	9,34	-
1.2	9,31	12 PE / 12 PA
2.3	6,34	12 PE / 12 PA
3.4	4,23	10 PE / 10 PA

É possível observar nas Tabelas 8 a 10 que todas as amostras, com exceção da Per.C, tiveram aumento na massa final em relação a massa da amostra inicial o que corrobora com a provável presença de resíduos da solução salina nas membranas. Nessa etapa também houve maiores perdas de padrão, o que mostra que a perda de padrões pode estar relacionada ao manuseio da amostra em diferentes sistemas/vidrarias e não necessariamente ao processo oxidativo utilizado.

Para fins ilustrativos, a Figura 33 mostra a diferença no aspecto das membranas contendo o material resultante de duas amostras distintas submetidas à digestão com persulfato.

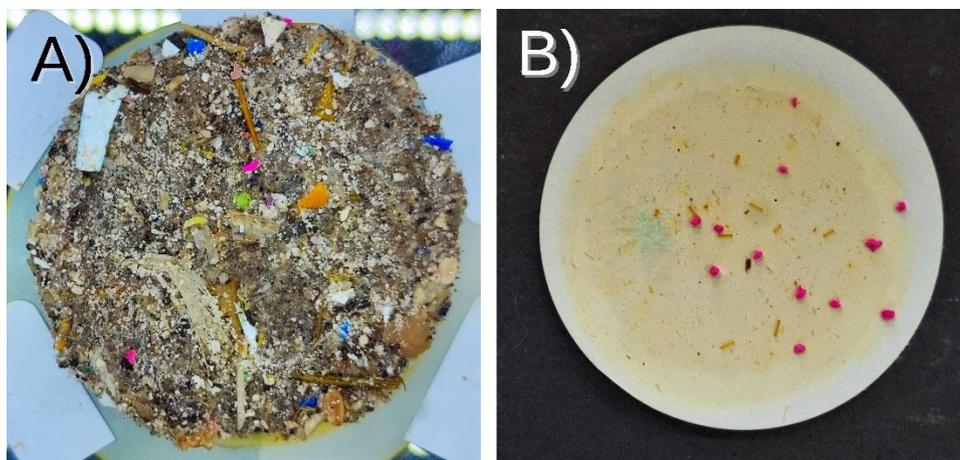


Figura 33 - Fotografias das membranas com diferentes amostras após oxidação por persulfato sendo a) amostra coletada no Rio Monjolinho - SP tratada por alunos da UFSCar e b) amostra coletada no Lago Paranoá -DF, tratada por alunos da UnB.

Na Figura 33A, observa-se uma membrana com grande quantidade de resíduos e interferentes, enquanto a Figura 33B apresenta uma membrana mais limpa. A amostra correspondente à Figura 33A foi coletada no Rio Monjolinho SP, por alunos da UFSCar. Esse ponto de amostragem apresentava evidentes sinais de contaminação, como resíduos sólidos acumulados nas margens, resultando em amostras com alta concentração de matéria orgânica e inorgânica. Já a amostra representada na Figura 33B foi obtida no Lago Paranoá -DF, neste local o volume coletado (50 litros) não foi suficiente para acumular grandes quantidades de matéria orgânica.

As Tabelas 11 e 12 apresentam as médias de recuperação final por processamento para cada polímero, considerando as amostras coletadas pela UFSCar e pela UnB.

Tabela 11 - Média das recuperações dos padrões PE após aplicação do protocolo INCTAA para os três processos oxidativos testados: peróxido, fenton e persulfato.

Processo oxidativo	Recuperação média (UnB)	Recuperação média (UFSCar)
Peróxido	94,4%	66,7 %
Persulfato	86,1%	17,8%
Fenton	94,4%	37,8%

Tabela 12 - Média das recuperações dos padrões PA após aplicação do protocolo INCTAA para os três processos oxidativos testados: peróxido, fenton e persulfato.

Processo oxidativo	Recuperação média (UnB)	Recuperação média (UFSCar)
Peróxido	69,4%	2,22 %
Persulfato	88,9%	26,7%
Fenton	94,4%	11,1%

Ao observar as Tabelas 11 e 12, é possível identificar que os resultados do Estudo Colaborativo (INCTAA) para as amostras da UFSCar mostram menor recuperação em comparação aos resultados de recuperação das amostras do presente estudo, indicando uma subcontagem devido a presença dos interferentes. Esses resultados destacam que além da busca por preparos de amostra eficientes, é importante levar em conta as características específicas do corpo hídrico nos estudos de investigação de microplásticos. Com isso é possível definir adequadamente um volume de coleta, para cada sistema aquático, especialmente em corpos com elevada carga de matéria orgânica e/ou inorgânica. Evitando assim coletas com interferentes em excesso.

Além dos resultados já mencionados, análises adicionais foram realizadas na UnB utilizando ATR. Partículas de PA e PE foram analisadas antes e após o preparo de amostras. Os espectros obtidos por ATR para os fragmentos de poliamida, antes e após a oxidação, estão dispostos na Figura 34, àqueles obtidos para os padrões de PE estão mostrados na Figura 35. Os gráficos utilizados para análise não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento ou processamento adicional.

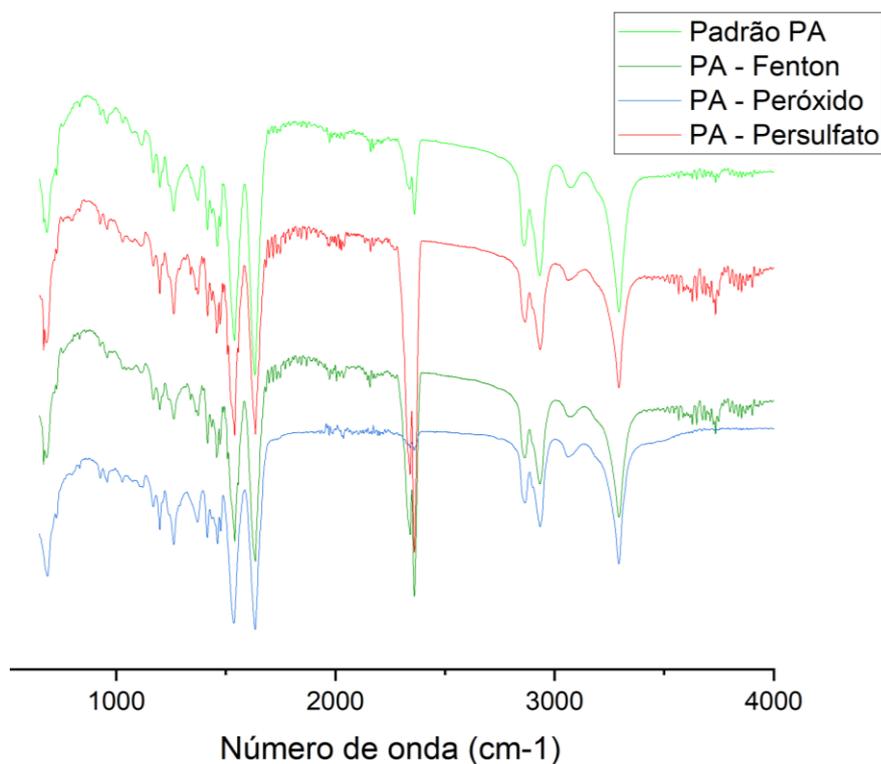


Figura 34 - Espectros de infravermelho obtidos por ATR dos padrões de PA antes e depois dos processos oxidativos testados.

O espectro padrão de PA (linha verde) apresenta bandas típicas de poliamidas, como os estiramentos N-H (3300 cm^{-1}), C=O (1650 cm^{-1}), e os picos associados a ligações C-N (aproximadamente $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) (TUURI; GASCOOKE; LETERME, 2024). Mesmo após os processos de digestão, observa-se que as bandas principais permanecem visíveis, indicando que as estruturas químicas do PA não foram significativamente alteradas.

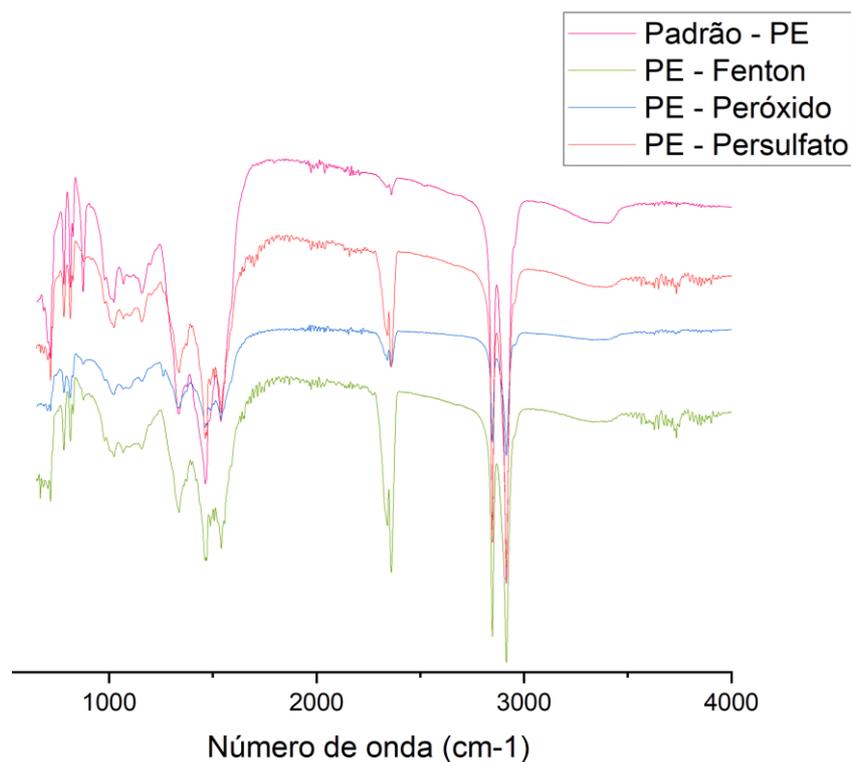


Figura 35 - Espectros de infravermelho obtidos por ATR dos padrões de PE antes e depois dos processos oxidativos testados.

No espectro padrão de PE (linha rosa), observam-se as bandas atribuídas aos estiramentos C-H (2920 e 2850 cm^{-1}) e as vibrações de deformação de CH_2 ($\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 730\text{ cm}^{-1}$), características do polietileno (TAGG et al., 2017). Após os processos oxidativos, essas bandas continuam presentes.

Ambos os espectros indicam que as condições aplicadas para as digestões oxidativas são adequadas para preservar a integridade química dos polímeros PA e PE, o que é essencial em estudos envolvendo identificação de microplásticos. Os picos característicos permanecem visíveis em todos os espectros analisados. Sabendo que os processos digestivos utilizados em preparos de amostras contendo microplásticos não devem degradar as partículas plásticas ali presentes, as alternativas utilizadas e as condições aplicadas se mostraram seguras em termos de degradação química.

5.2 ESTUDO COMPLEMENTAR (UNB)

Nesta etapa foram testadas: (i) introdução da etapa de secagem para que, dessa forma, não ocorresse diluição dos reagentes adicionados posteriormente, (ii) inversão

da ordem das etapas do preparo de amostra: primeiro a separação por densidade, depois a digestão, - com o intuito de diminuir a quantidade de matéria orgânica na oxidação a fim de obter uma membrana final mais limpa, e (iii) foram testados métodos de remoção de matéria orgânica por peróxido e persulfato, além além da fenton, previamente praticada.

5.2.1 Inversão separação/remoção

Para as duas primeiras amostras, foi testada a inversão das etapas, iniciando com a separação por densidade. Após o período de 24 horas com o sistema em repouso, observou-se a formação de um aglomerado de sólidos no sobrenadante, não havendo assim separação do microplástico em relação aos interferentes, como observado na Figura 36. A solução foi novamente agitada com um bastão de vidro, como uma tentativa de separação e ressuspensão dos sólidos aglomerados, e permaneceu por 14 dias em repouso. Não houve separação significativa entre matéria orgânica e microplásticos mesmo após 14 dias.



Figura 36 - Fotos das amostras após 14 dias em contato com a solução de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$) para separação por densidade mostrando que não houve separação significativa.

Após esse período, a solução foi filtrada em membrana de PVDF e seguiu-se com a digestão por fenton. Nessa fase, o pH foi alterado de 3, usado em trabalho anterior (ALVES, 2021), para 1 com o objetivo de reduzir a formação de interferentes como hidróxidos de ferro que têm sua formação favorecida em pH mais elevado. Após a oxidação, a amostra foi filtrada em membrana de celulose. O aspecto do filtrado pode ser observado na Figura 37.



Figura 37 - Fotografia da membrana resultante após filtração da amostra digerida por Fenton.

Apesar da melhora no aspecto visual da membrana, em comparação àquelas obtidas no primeiro trabalho (ALVES, 2021), ainda foi observada a formação de interferentes. Podendo ser resultado de uma possível formação de óxidos de Fe (III). Essa interferência pode atrapalhar análises microscópicas subsequentes.

Sabendo disso e conhecendo outros métodos de digestão explorados no Estudo Colaborativo (INCTAA), foram então testadas duas outras oxidações: com peróxido de hidrogênio 35% e digestão com persulfato.

Para isso, duas amostras passaram pelos processos já explicados de peneiramento e secagem. Após esses processos, em um béquer se deu a oxidação por peróxido e, no outro, por persulfato. Em seguida as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose e o resultado obtido pode ser visto na Figura 38.

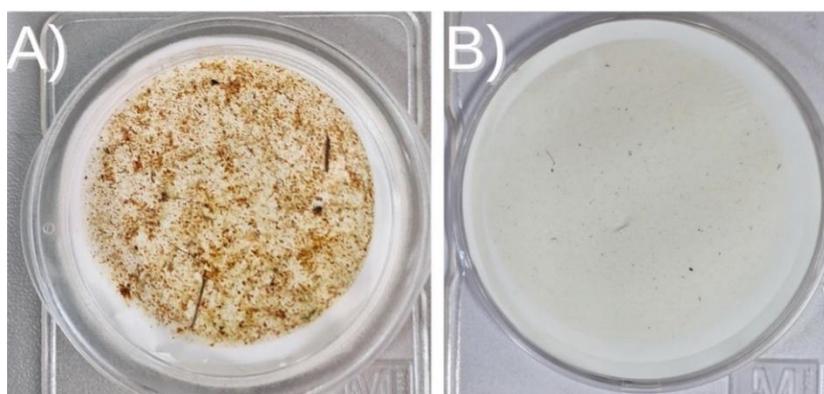


Figura 38 - Fotos das membranas resultantes após diferentes processos oxidativos. a) persulfato de potássio; b) peróxido de hidrogênio.

Na membrana com o residual da digestão por persulfato (Figura 38A), foi observada a presença de fragmentos avermelhados/marrons o que pode dificultar

uma análise por microscopia. Visualmente, o uso do peróxido para a digestão se mostrou mais eficiente na remoção de interferentes (Figura 38B), visto que a membrana apresentou o aspecto mais limpo entre os três métodos.

Após a digestão, a separação por densidade foi realizada apenas na amostra oxidada com persulfato, visto que a membrana tratada com peróxido não apresentou quantidade significativa de sólidos, o que não justificaria a realização dessa etapa. O objetivo foi reduzir o resíduo final presente na membrana observada na Figura 38A. Após as 24 horas, foi observada uma pequena separação e aglomeração das partículas sólidas que permaneceram no sobrenadante. A Figura 39 apresenta o aspecto da amostra retida na membrana após o processo de separação. Observa-se que, em vez de serem completamente eliminados, os interferentes permaneceram na amostra, formando aglomerados que resultaram em partículas de maior tamanho.



Figura 39 - Fotografia da membrana com material resultante após separação por densidade com NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$).

Devido à separação insuficiente dos interferentes utilizando a solução salina de NaI, observada tanto nos dados do Estudo Colaborativo (INCTAA) quanto nesta etapa, foi testada uma nova alternativa de separação: com óleo de canola. A fim de comparar e avaliar a eficiência de ambos os métodos de separação foram levados em consideração aspectos como: facilidade de manuseio, aspecto da amostra no filtro e recuperação.

Para os testes com óleo realizado nos funis de separação, após o período de 1 hora foi observada separação quase completa da matéria orgânica que se concentrou na parte inferior do funil, como pode ser observado na Figura 40.

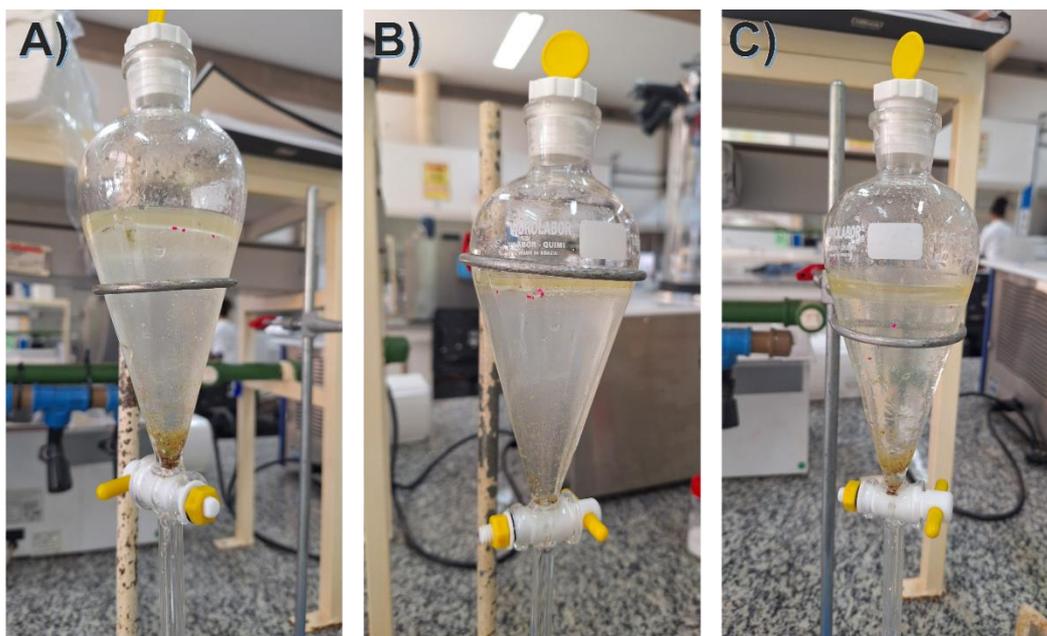


Figura 40 – Registro dos funis de separação após uma hora mostrando a separação da matéria orgânica alocada na parte inferior do dispositivo.

A Figura 41 mostra o aspecto das membranas durante e após a filtração da fração superior.

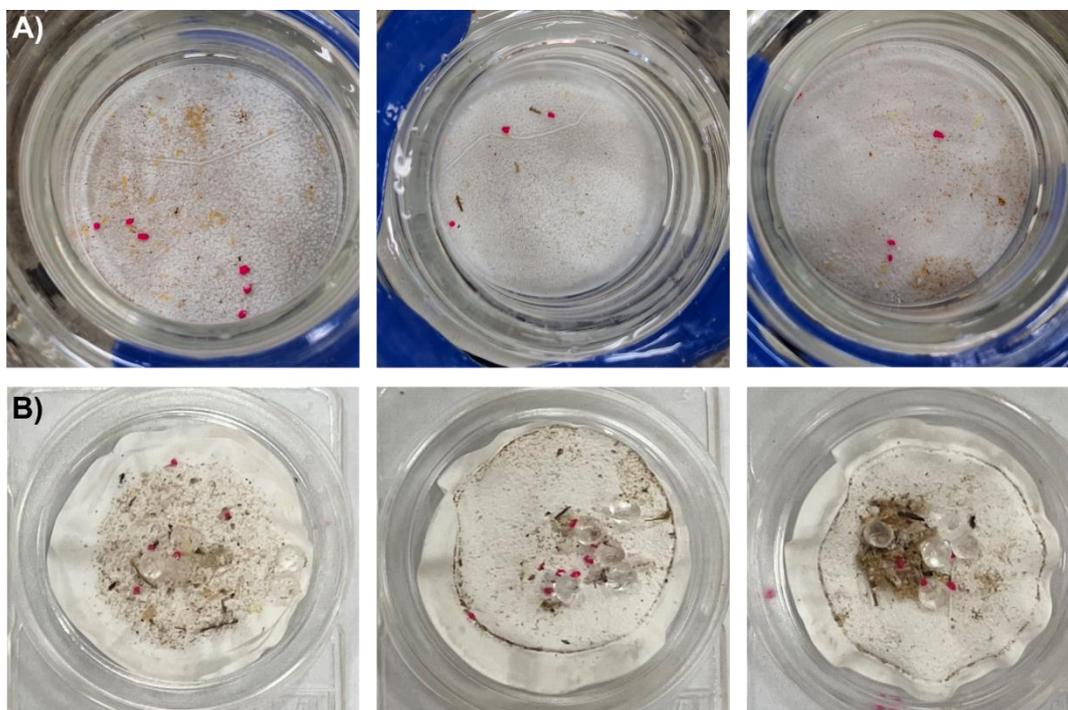


Figura 41 – Fotografia das membranas utilizadas na filtração da camada de óleo após a separação a) membranas ainda no sistema de filtração antes da lavagem dos funis com álcool; alguns plásticos adicionados estão na próxima a junção das peças do sistema e por isso não aparecem na imagem b) membranas fora do sistema de filtração, após a lavagem dos dispositivos com o arraste dos resíduos remanescentes na vidraria.

Durante a filtração da camada de óleo, foi possível observar nas membranas uma quantidade reduzida de matéria orgânica retida nas membranas (Figura.41A). Contudo, ao lavar o funil com álcool para garantir a remoção de eventuais partículas plásticas aderidas ao vidro, parte da matéria orgânica que permaneceu retida nas paredes do funil e, principalmente, próximo a torneira foi arrastada, o que resultou em um leve acúmulo de resíduos na membrana, como pode ser observado na Figura 41B. Durante o processo de filtração, a membrana foi lavada com álcool para remover resíduos de óleo. No entanto, essa lavagem causou deformações nas membranas de celulose, evidenciando sua incompatibilidade com o solvente utilizado.

A separação por densidade foi realizada no sistema JAMSS assim como no Estudo Colaborativo (INCTAA) e se deu pelo período de 24 horas. Após esse período, observou-se uma separação parcial dos interferentes, que se depositaram no fundo, enquanto uma fração residual de matéria orgânica permaneceu na superfície (Figura 42).

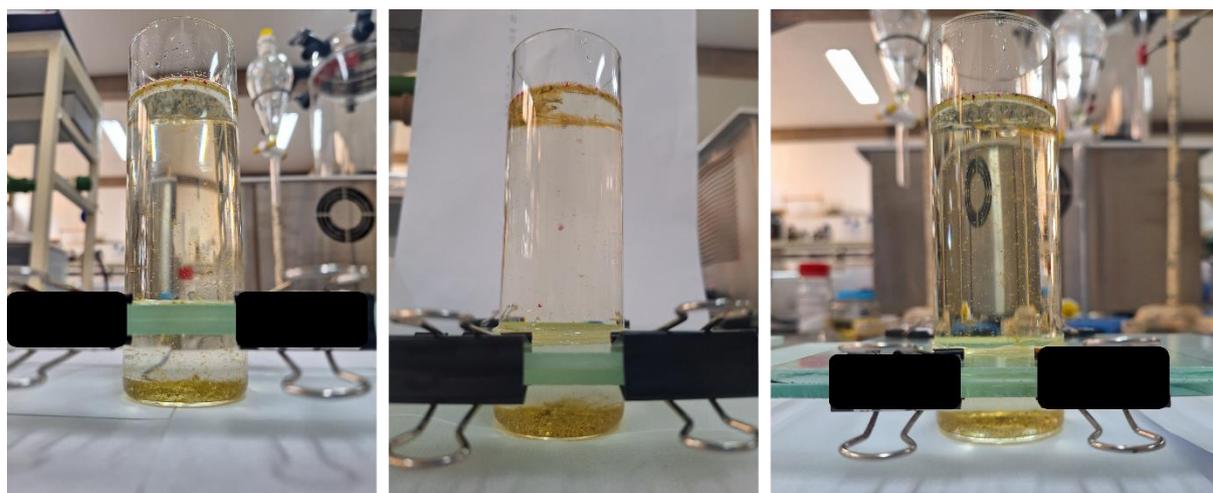


Figura 42 – Retrato dos dispositivos JAMSS após 24 horas mostrando separação parcial dos materiais interferentes.

Após a filtração de todas as amostras os plásticos que foram adicionados a cada dispositivo do ensaio, foram contados. Os resultados da recuperação estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 - taxa de recuperação para cada polímero por separação utilizada.

Separação	Recuperação - PP	Recuperação - PA	Recuperação - PE
Óleo	100%	57%	80%
Nal	100%	57%	83%

Na Tabela 13 é possível observar que em ambos os métodos, por óleo e com solução salina, testados em triplicata, foi observada uma recuperação de 100% para PP e de 57% para PA. Para PE, as recuperações foram muito próximas, sendo 83% para a separação com NaI e 80% para a separação com óleo. Já separação da matéria orgânica se mostrou mais eficiente com o uso do óleo, além de ser um método mais rápido e de melhor custo-benefício.

5.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DO LAGO PARANOÁ

5.3.1 Escolha do método

Durante os testes, as digestões utilizando a reação de Fenton demonstraram instabilidade térmica, com variações repentinas de temperatura que ultrapassaram os 60 °C. Essa instabilidade pode provocar possíveis perdas de microplásticos menores devido a degradação dessas partículas (KOELMANS et al., 2019). Adicionalmente, foi observada a formação de possíveis interferentes, manifestados como camadas amareladas sobre as amostras, que podem comprometer a visualização e caracterização eficaz dos plásticos retidos nas membranas.

Por outro lado, os processos oxidativos utilizando persulfato de potássio e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) apresentaram maior estabilidade, permitindo o controle eficaz da temperatura ao longo de todo o procedimento. Na oxidação com persulfato de potássio, foram identificados pontos avermelhados e aglomerados de matéria orgânica residual, enquanto as digestões com H_2O_2 produziram resultados mais satisfatórios, gerando membranas visualmente mais limpas.

Em relação às separações físicas, os testes de recuperação apresentaram resultados semelhantes entre os métodos avaliados. No entanto, nos experimentos preliminares, a separação por densidade utilizando solução salina de NaI ($1,6 \text{ g/cm}^3$) foi insatisfatória, mesmo após extensos períodos de repouso das amostras.

Com base no desempenho observado durante os testes, optou-se por utilizar dois procedimentos distintos com as amostras reais, ambos empregando a digestão com H_2O_2 . A principal diferença entre os métodos reside na etapa de separação: (i) utilizando a separação por densidade com solução salina e (ii) empregando a separação física com óleo de canola. O fluxograma dos métodos desenvolvidos encontra-se na Figura 43.

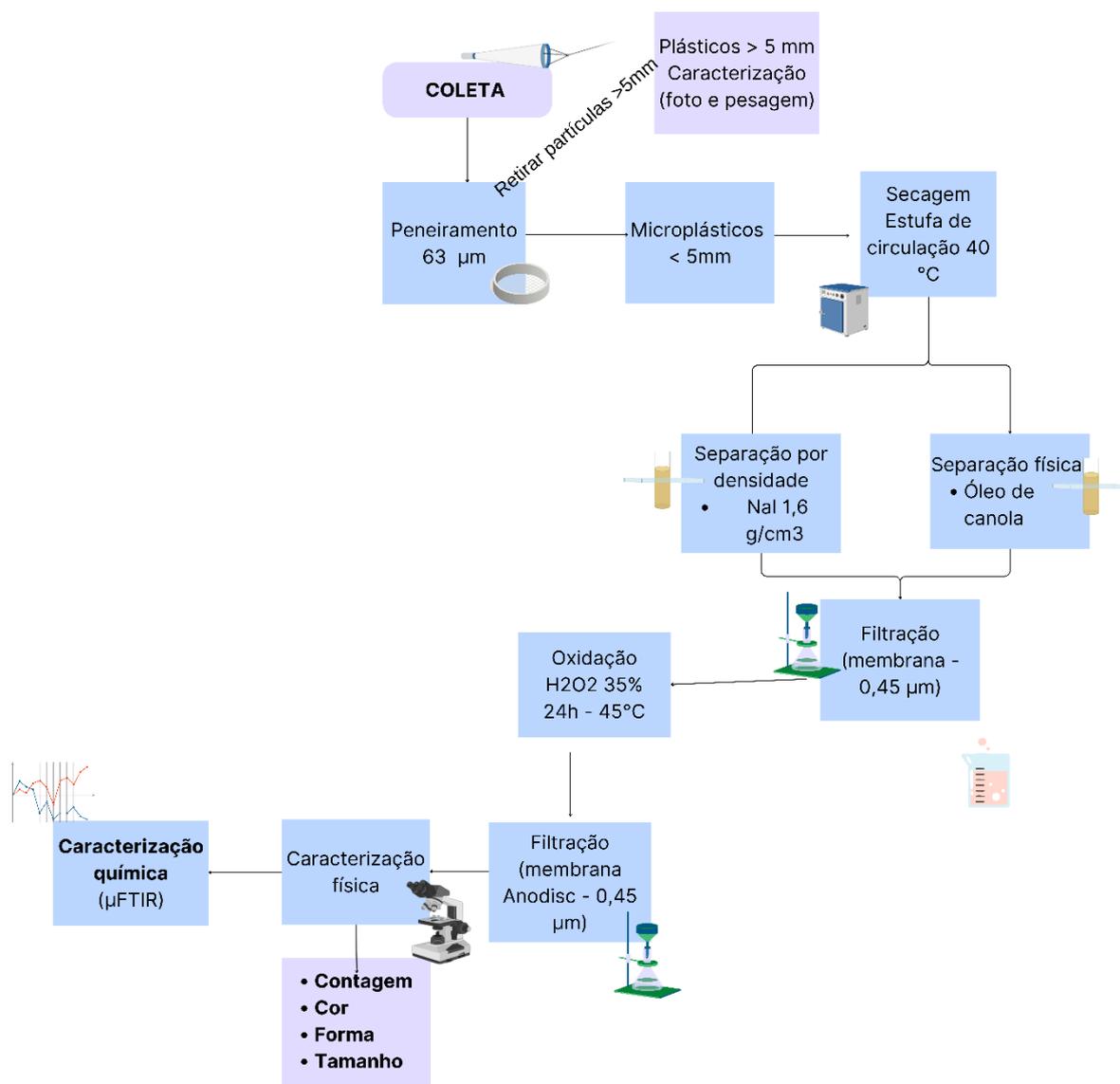


Figura 43 - Fluxograma dos métodos escolhidos para serem aplicados às amostras coletadas na campanha amostral no Lago Paranoá - DF.

Após a coleta, as amostras foram organizadas da seguinte forma: amostras destinadas à separação por densidade com NaI foram chamadas de LD.1, TB1.1, TB2.1, BB.1 e RB.1, enquanto aquelas direcionadas à separação física com óleo de canola foram nomeadas como LD.2, TB1.2, TB2.2, BB.2 e RB.2.

As amostras LD.1, T1.1, TB2.1, BB1 e RB.1 foram separadas com solução salina no dispositivo JAMSS, como pode ser visto na Figura 44

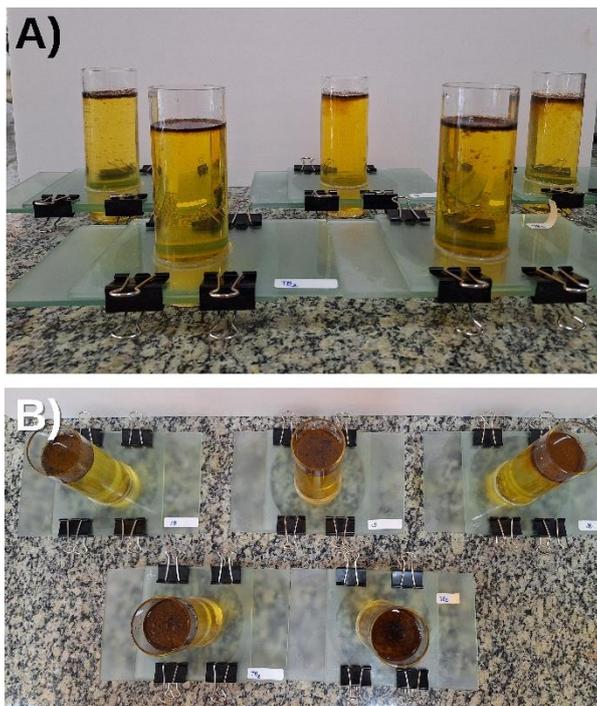


Figura 44 - Fotos dos sistemas JAMSS com amostra e solução salina de NaI a) vista frontal e b) vista superior, após o período de 24 horas mostrando que não houve separação significativa.

É possível observar que os sólidos presentes permaneceram no sobrenadante mesmo após o período de 24 horas indicando que a separação por densidade não foi eficiente.

A separação com óleo foi realizada também nos dispositivos JAMSS com o intuito de evitar problemas nos funis de separação como entupimento das torneiras assim como o arraste de sujidades para a membrana durante a lavagem do sistema completo. A Figura 45 mostra o dispositivo JAMSS com os sólidos da amostra RB.2 após o período de separação.

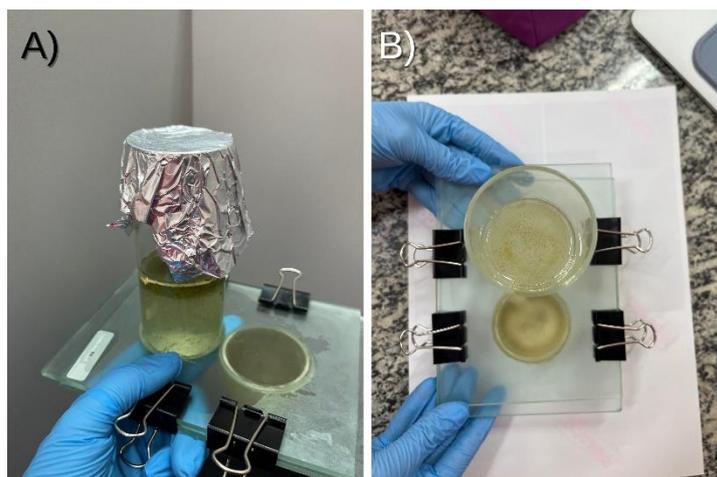


Figura 45 - Fotos da amostra RB.2 no sistema JAMSS a) vista frontal e b) vista superior, após separação física com óleo de canola.

Ao final do período de 1 hora foi observada separação em todas as amostras, apesar de ainda restar uma pequena quantidade de interferentes no sobrenadante (Figura 45B). Após esta etapa foi possível observar que a separação por óleo nas amostras finais se mostrou mais eficiente que a separação salina.

Após a digestão, as amostras foram filtradas em membranas Anodisc, o aspecto final dos sólidos retidos nos filtros pode ser observado na Figura 46.

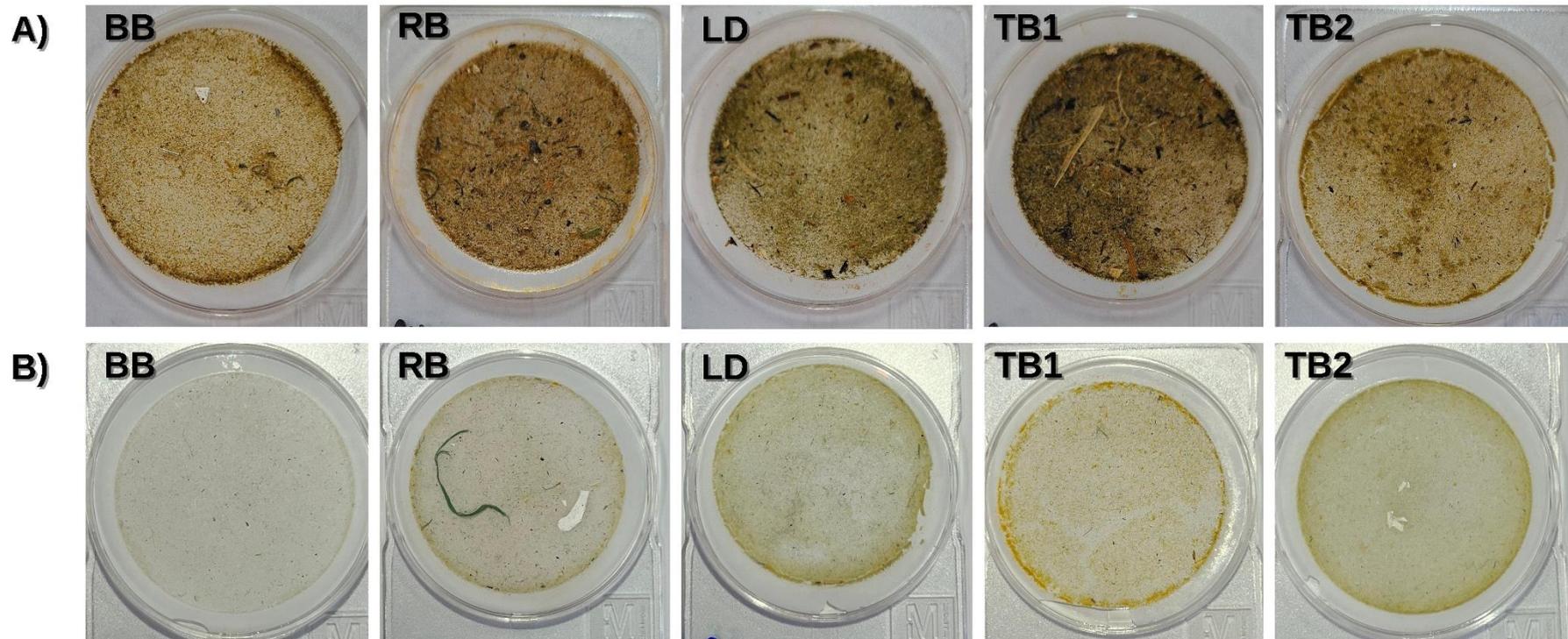


Figura 46 - Imagens de três grupos distintos de membranas contendo amostras coletadas nos mesmos pontos, submetidas a diferentes métodos de preparo: a) Separação por densidade com solução de NaI (1,6 g/cm³) e digestão com peróxido de hidrogênio; b) Separação física com óleo de canola e digestão com peróxido de hidrogênio.

Os métodos aplicados neste estudo resultaram em membranas consideravelmente mais limpas (Figura 46) quando comparadas às tratadas com digestão por Fenton (Figura 7), preparo utilizado por alunos do grupo AQQUA (ALVES, 2021). Vale ressaltar que, em relação ao método utilizado em 2021, houve uma inversão na ordem das etapas de oxidação e separação além da adição da etapa de secagem o que pode ter corroborado para este resultado.

É possível ainda observar na Figura 46A que as amostras LD.1, TB1.1, TB2.1, BB.1 e RB.1 mantiveram um aspecto esverdeado mesmo após o processamento. Já as amostras LD.2, TB1.2, TB2.2, BB.2 e RB.2, separadas com óleo de canola (Figura 46B), tiveram mudança no aspecto tendo a coloração alterada de esverdeada/amarelada para branca/incolor. Além disso, a quantidade de sólidos também diminuiu consideravelmente sobrando poucas e finas partículas no filtrado. Sabendo que os métodos aplicados nesta etapa apenas se diferenciam na fase de separação, pode-se afirmar que essa etapa é decisiva na diminuição da quantidade de interferentes para os passos subsequentes. Sendo assim, a separação com óleo se mostrou mais eficiente além de ser mais rápida, de menor custo e apresentar menor risco ao analista.

Devido a presença de muitos interferentes nas membranas do método com separação por densidade, as etapas que se seguem só foram realizadas com as amostras LD.2, TB1.2, TB2.2, BB.2 e RB.2 preparadas com separação por óleo e peróxido de hidrogênio.

5.3.2 Cálculo da vazão

Com o objetivo de conhecer a concentração de microplásticos por volume de água coletado foi necessário calcular o volume de água filtrado durante o tempo de amostragem para cada ponto. A vazão (Q) pode ser determinada pela Equação 12, em que v corresponde à velocidade média do fluido e A é a área da seção transversal da rede de amostragem.

$$Q = v * A \quad (12)$$

5.3.2.1 Fluxômetro mecânico e cálculo do volume filtrado

Para o cálculo da velocidade da água amostrada foi necessário primeiramente calcular a distância percorrida durante a amostragem em cada ponto de coleta, para isso foi utilizada a equação fornecida pelo fabricante (Equação 13). A diferença das contagens é a diferença da contagem final no display em relação a contagem inicial, como o fluxômetro é bidirecional o ponto inicial pode ocorrer no 000000 ou no 999.999. A constante do rotor tem o valor de 26.873, dada pelo fabricante. Em seguida a velocidade da amostragem foi encontrada a partir da Equação 14 e por fim, o volume filtrado em cada amostragem foi calculado pelo cálculo da vazão (Equação 12). Os valores utilizados para o cálculo, assim como as distâncias, velocidade e vazões encontradas estão dispostos na Tabela 13.

$$Distância (m) = \frac{Diferença\ das\ contagens * Constante\ do\ Rotor}{999.999} \quad (13)$$

$$Velocidade = \frac{Distância (m)}{Tempo\ de\ coleta (s)} \quad (14)$$

Tabela 14 - Distâncias, velocidades e vazões encontradas a partir das contagens do fluxômetro.

Ponto de coleta	Diferença das contagens	Tempo de coleta (s)	v (m/s)	A (m ²)	Q (L/s)
BB.2	3861	180	0,58	0,0707	40,75
RB.2	4568	180	0,63	0,0707	48,21
LD.2	6295	300	0,56	0,0707	39,86
TB1.2	5960	300	0,53	0,0707	37,74
TB2.2	5945	300	0,53	0,0707	37,64

Considerando o tempo de amostragem de 3 minutos para os pontos BB.2 e RB.2 e de 5 minutos para os demais pontos, o volume total de água que passou pela rede de coleta foi calculado com as vazões obtidas. Na Tabela 15, é possível observar os valores encontrados para cada ponto.

Tabela 15 - Valores do volume total de água filtrada encontrados com os dados do fluxômetro

Ponto de coleta	Fluxômetro	
	Volume (L)	Volume (m ³)
BB	7334,13	7,33
RB	8677,11	8,68
LD	11957,62	11,96
TB1	11321,27	11,32
TB2	11292,78	11,29

Os resultados apresentados na Tabela 15 indicam que os volumes encontrados nos pontos BB e RB foram menores, conforme esperado, devido ao tempo de amostragem reduzido nesses locais. Nos demais pontos, os volumes encontrados foram bastante semelhantes, o que é positivo, uma vez que as coletas nesses pontos tiveram a mesma duração. O fluxômetro, se mostrou uma boa ferramenta no auxílio da determinação do volume coletado visto que é um equipamento mais sensível a mudanças na velocidade e às ondulações da água que ocorrem ao longo de todo o trajeto e tempo de coleta, fornecendo assim uma medição mais sensível às variações do ambiente.

5.3.3 Caracterização física dos microplásticos

Microplásticos foram encontrados em todos os pontos de coleta. Cada possível partícula plástica encontrada nas membranas foi medida com o software previamente calibrado, conforme pode ser observado na Figura 47A. Nas membranas foi possível observar variedade de tipos e cores dessas partículas. Para classificação, as partículas encontradas foram separadas em esferas (Figura 47B), fragmentos (Figura 47C) e fibras (Figura 47D). As fibras rosas foram contadas e classificadas separadamente, pois foram atribuídas a contaminação dos jalecos rosas utilizados durante o manuseio das amostras durante todo o processamento e análise.

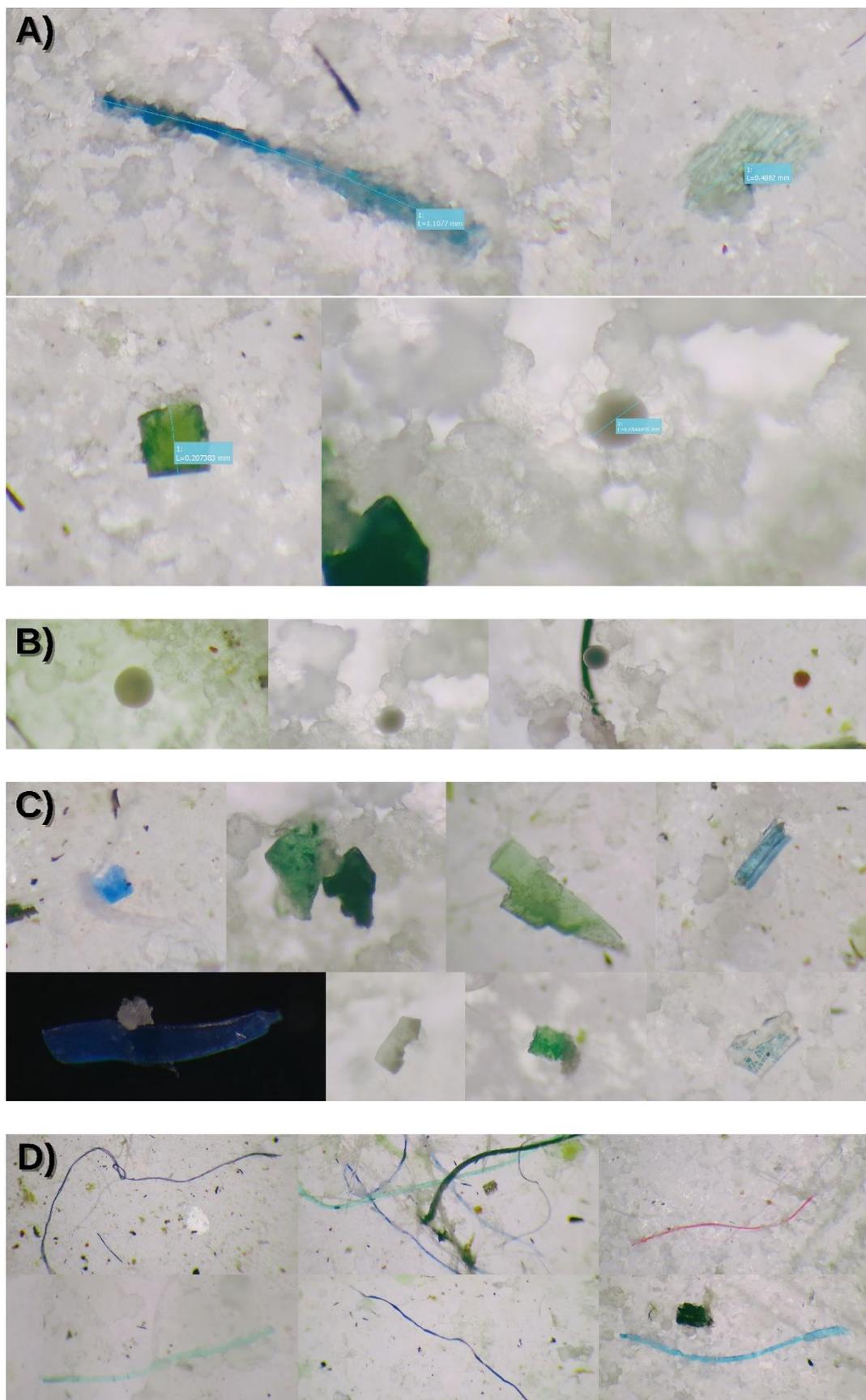


Figura 47 - a) Imagens da medição dos microplásticos encontrados nas amostras que foram classificados como: b) microesferas, c) fragmentos e d) fibras.

A Figura 48 apresenta a distribuição percentual dos tipos de microplásticos encontrados em cada ponto amostral.

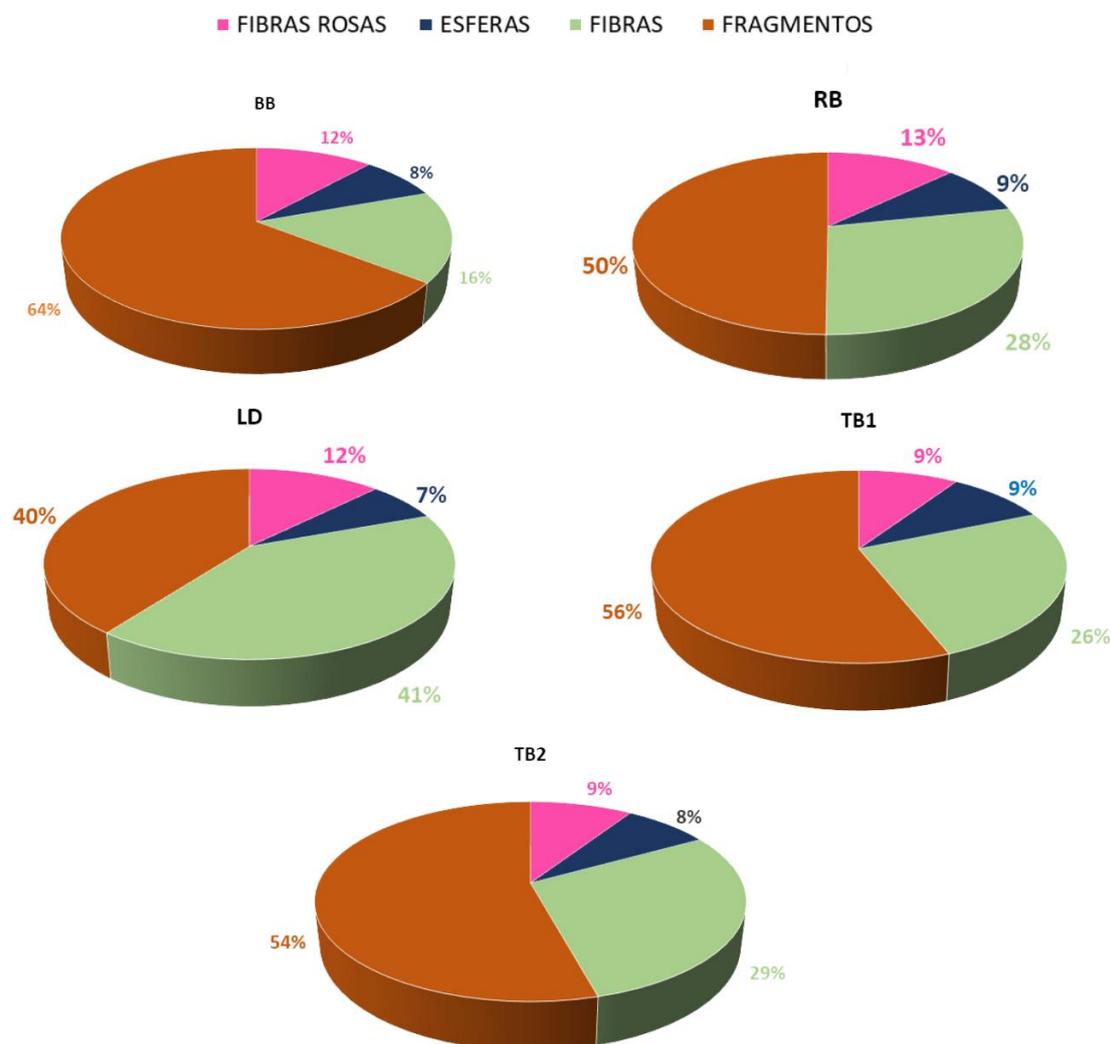


Figura 48 - Gráficos da distribuição percentual dos tipos de microplásticos encontrados em cada amostra.

Como pode ser observado na Figura 48, em todos os pontos amostrais, com exceção do LD.2, os fragmentos plásticos foram os tipos predominantes, seguidos pelas fibras e, por fim, pelas esferas. Em estudos conduzidos em diferentes lagos da Patagônia (ALFONSO et al., 2020), no Lago Rawal, no Paquistão (BASHIR; HASHMI, 2022) e no Lago Ocidental Superior, no Canadá e Estados Unidos (HENDRICKSON; MINOR; SCHREINER, 2018), as fibras foram as mais frequentes, seguidas pelos fragmentos. Essas comparações sugerem que, em ambientes de água doce, é comum a predominância de fibras sobre fragmentos, diferentemente do perfil observado no

presente trabalho. Um fato que pode corroborar para este resultado é que, foi observado, em algumas membranas, que fragmentos plásticos previamente degradados pelo ambiente se fragmentavam ainda mais (Figura 49), originando partículas menores, o que pode explicar sua maior abundância nas amostras analisadas.

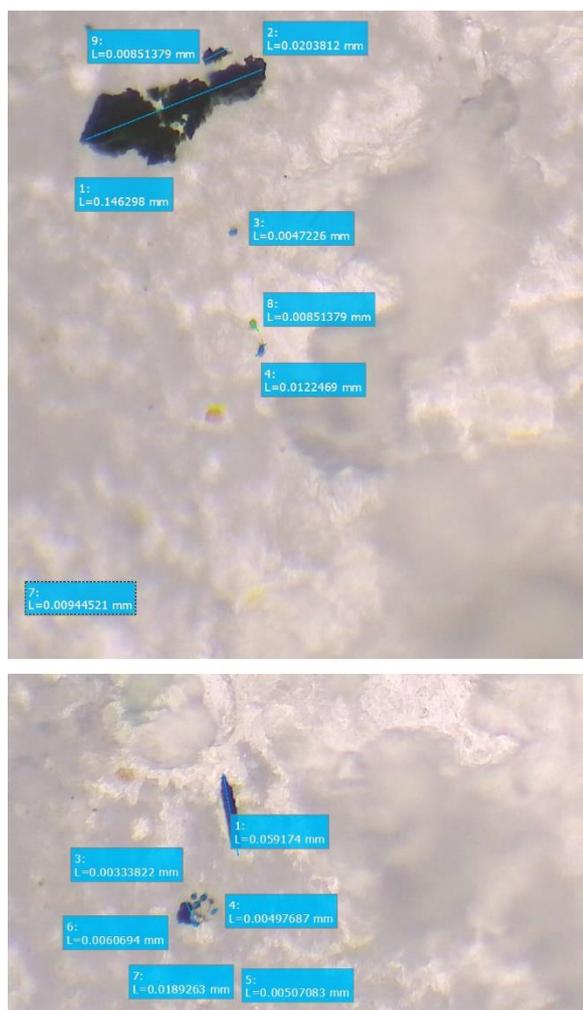


Figura 49 - Imagens de microplásticos fragmentados da amostra BB.2.

Depois dos fragmentos, o tipo de microplásticos mais abundante nas amostras foi a fibra. Sabendo da presença de duas ETEs próximas ao Lago, a alta frequência de fibras, é consistente com a liberação dessas partículas provenientes das águas residuárias de lavagens de roupas, as quais são processadas em estações de tratamento de efluentes (ETEs). Contudo, esse tipo de partícula nem sempre é eficientemente retido durante o tratamento, podendo assim atingir os corpos hídricos.

Além dos tipos, foram analisadas as cores das partículas encontradas em cada membrana como pode ser observado nas Figuras 50 a 54.

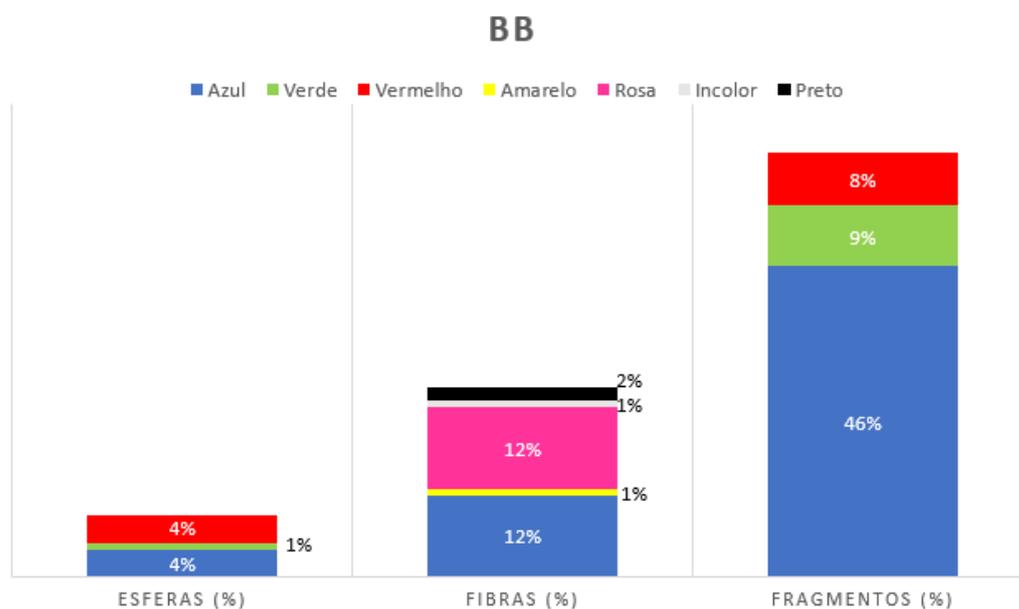


Figura 50 - Gráficos da distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto BB.

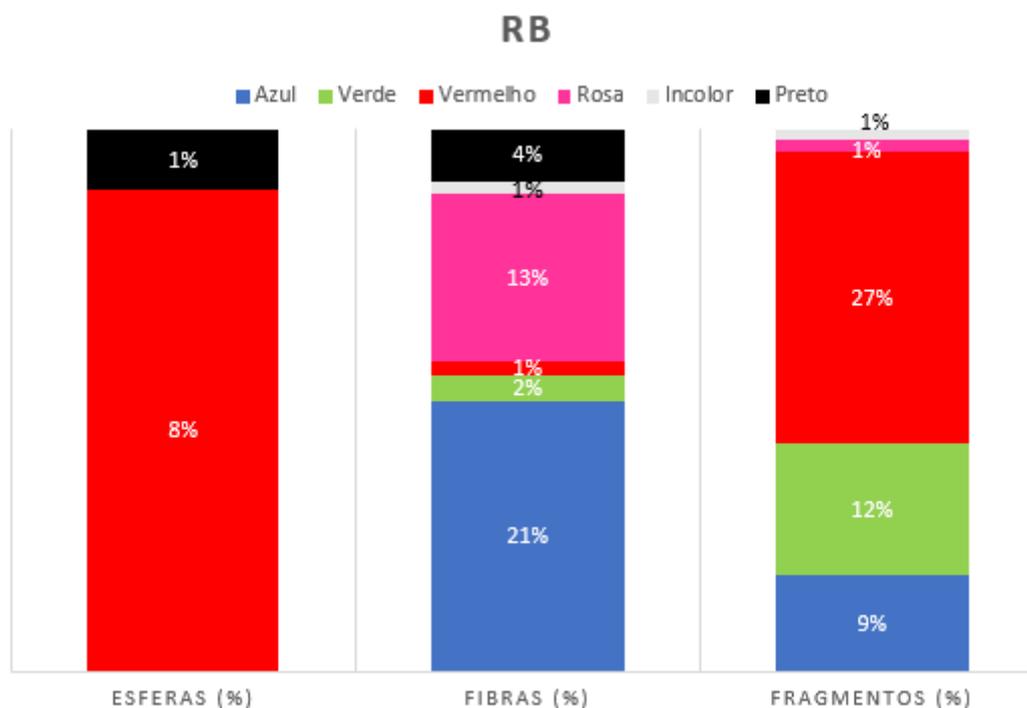


Figura 51 - Gráficos da distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto RB.

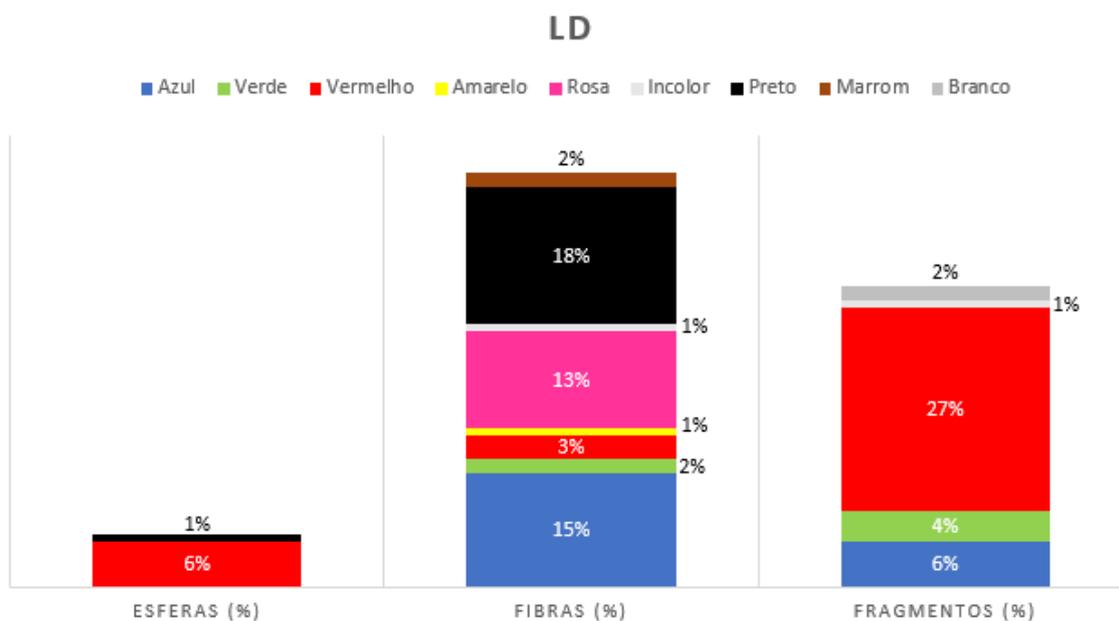


Figura 52 - Distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto LD.

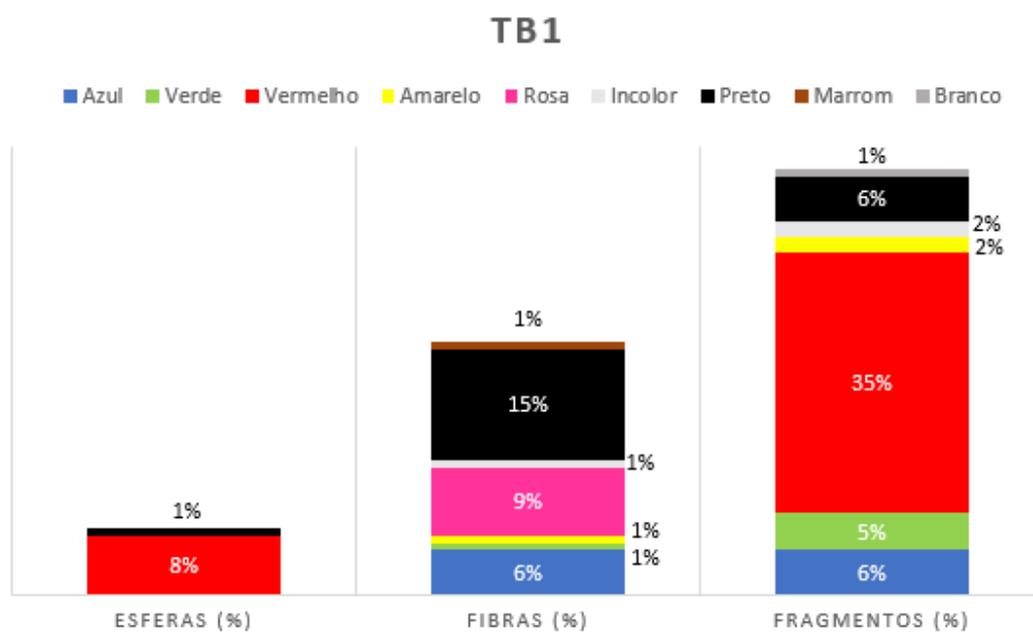


Figura 53 - Distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto TB1.

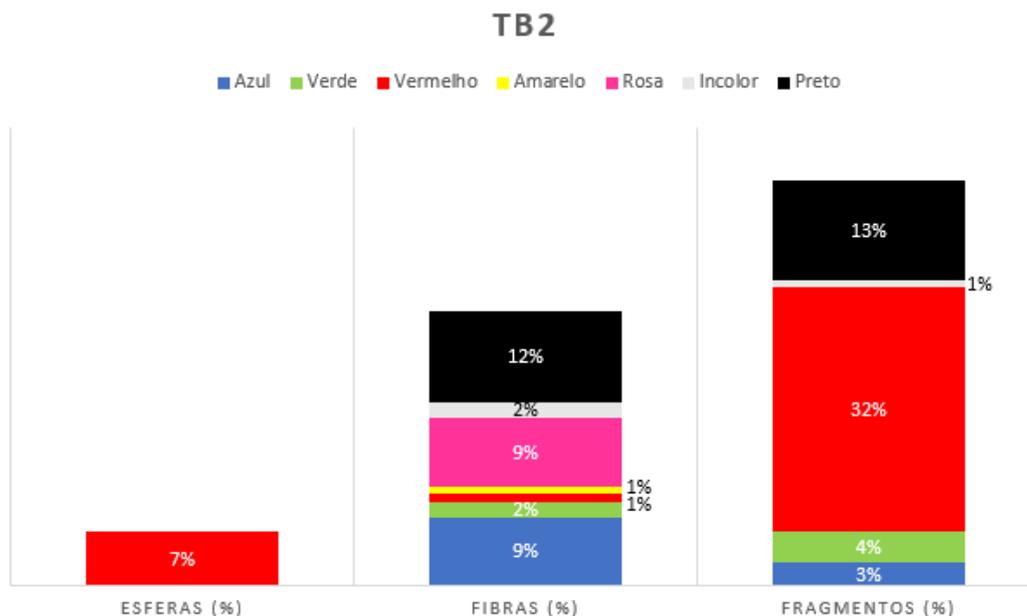


Figura 54 - Distribuição percentual das cores das partículas identificadas na amostra do ponto TB2.

As cores mais encontradas foram: azul, preto e vermelho. A presença de microplásticos em outras cores, embora em menor proporção, reflete a ampla utilização de materiais plásticos coloridos no cotidiano. O descarte inadequado desses materiais contribui para sua presença nos corpos hídricos (BERTOLDI, 2022).

Quanto ao tamanho das partículas encontradas, as Figuras 55 a 57 mostram a distribuição em porcentagem das partículas por classes de tamanho.

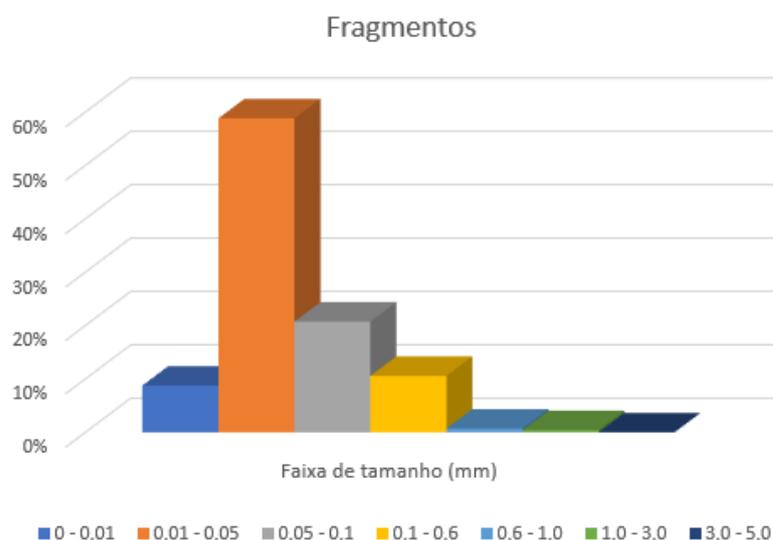


Figura 55 - Gráfico da distribuição percentual dos microplásticos, classificados como fragmentos, por faixa de tamanho em mm.

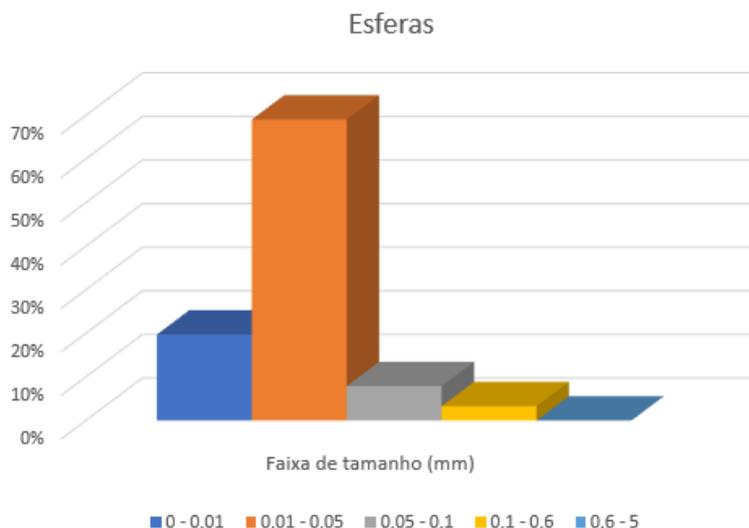


Figura 56 - Gráfico da distribuição percentual dos microplásticos, classificados como esferas, por faixa de tamanho em mm.

Observa-se que a distribuição percentual por classes de tamanho, nas categorias de fragmentos e esferas, segue um padrão bastante semelhante. Como apresentado nas Figuras 55 e 56, a maior parte das partículas concentra-se em dimensões inferiores a 0,6 mm, com poucas ou até mesmo nenhuma partícula apresentando tamanhos superiores a 1 mm. A faixa de maior concentração de partículas, em ambos os casos, é a faixa de 0,01 a 0,05 mm, evidenciando a predominância de partículas menores nas amostras analisadas. Em contrapartida, no grupo das fibras (Figura 57), verifica-se uma maior variação dimensional, com partículas distribuídas em todas as faixas de tamanho analisadas. A faixa com maior quantidade de partículas foi a de tamanho entre 0,1 e 0,6 mm, seguida pela faixa de 1 mm a 2 mm. Essa tendência de maior abundância de partículas em classes de tamanho menores também foi observada no estudo de MPs realizado nas águas superficiais do Lago Vitória na África (EGESSA et al., 2020).

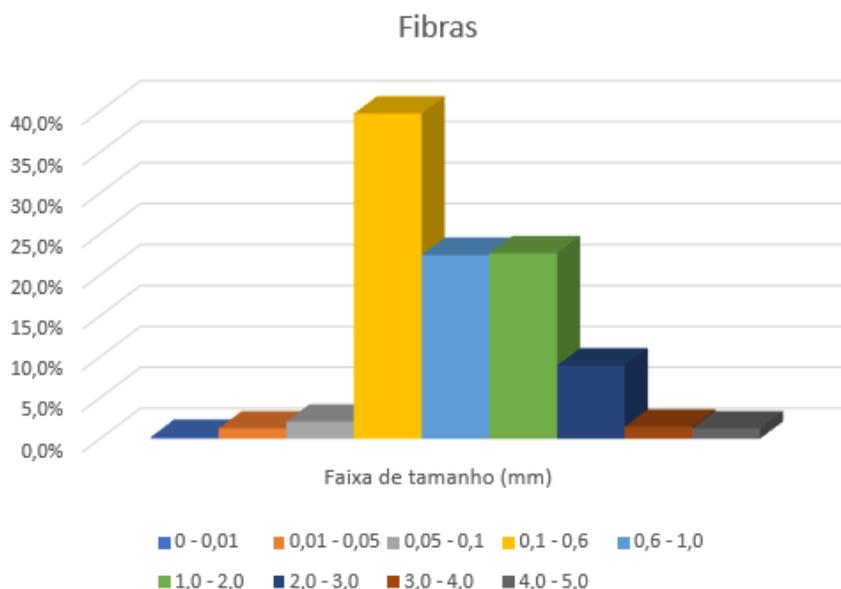


Figura 57 - Gráfico da distribuição percentual dos microplásticos, classificados como fibras, por faixa de tamanho em mm.

O número total de microplásticos por amostra, assim como a concentração de partículas por volume de água coletado, está disposto na Tabela 16. Na contagem total, as fibras rosas foram desconsideradas, visto que foram considerados como contaminação dos jalecos utilizados durante o manuseio das amostras.

Tabela 16 - Concentração de microplásticos nas amostras.

Ponto de coleta	Quantidade de microplásticos	Concentração (itens/m ³)
BB	342	46,63
RB	334	38,49
LD	231	19,32
TB1	313	27,65
TB2	367	32,50

É possível observar pelos resultados expostos na Tabela 16 que os pontos com maior concentração de partículas por volume de água coletado foram os pontos BB e RB. Próximo aos locais de coleta desses pontos se dá a presença de duas ETEs, Brasília Norte e Brasília Sul, respectivamente. Essa proximidade pode ter colaborado para a contaminação das águas por partículas plásticas não retidas pelos tratamentos dos afluentes refletindo no resultado obtido no presente trabalho visto que são os pontos com maior contaminação. Além disso, próximos a esses pontos existem parques com atividade humana mais intensa do que nos demais, com a presença de

quiosques e pedalinhas, por exemplo, que também podem ser fonte de microplásticos nesses locais.

A Tabela 17 mostra a comparação entre a concentração de microplásticos encontrados no Lago Paranoá com outros sistemas de água doce encontrados na literatura. É visto que as concentrações encontradas estão dentro de uma faixa de grandeza similar às encontradas em Lagos do Brasil e Itália, porém está bem abaixo daquelas encontradas na Turquia e China.

Tabela 17 - Comparação entre a concentração de MPs encontrados no Lago Paranoá e diferentes concentrações encontradas na literatura.

Local, País	Concentração (itens/m ³)	Referência
Lago Paranoá, Brasil	19,32 - 46,63	Presente estudo
Lago Guaíba, Brasil	2,92 - 61,22	Bertoldi (2022)
Lago di Chiusi, Itália	0,48 - 4,08	Fischer et al. (2016)
Lago Küçükçekmece, Turquia	8.800 - 48.030	Faruk (2021)
Lago Taihu, China	3.400 - 25.800	SU et al. (2016)

5.3.4 Caracterização química

Para a construção do banco de referência espectral foram analisados diferentes tipos de polímeros. Os espectros médios obtidos para os padrões de polímeros estão apresentados na Figura 58.

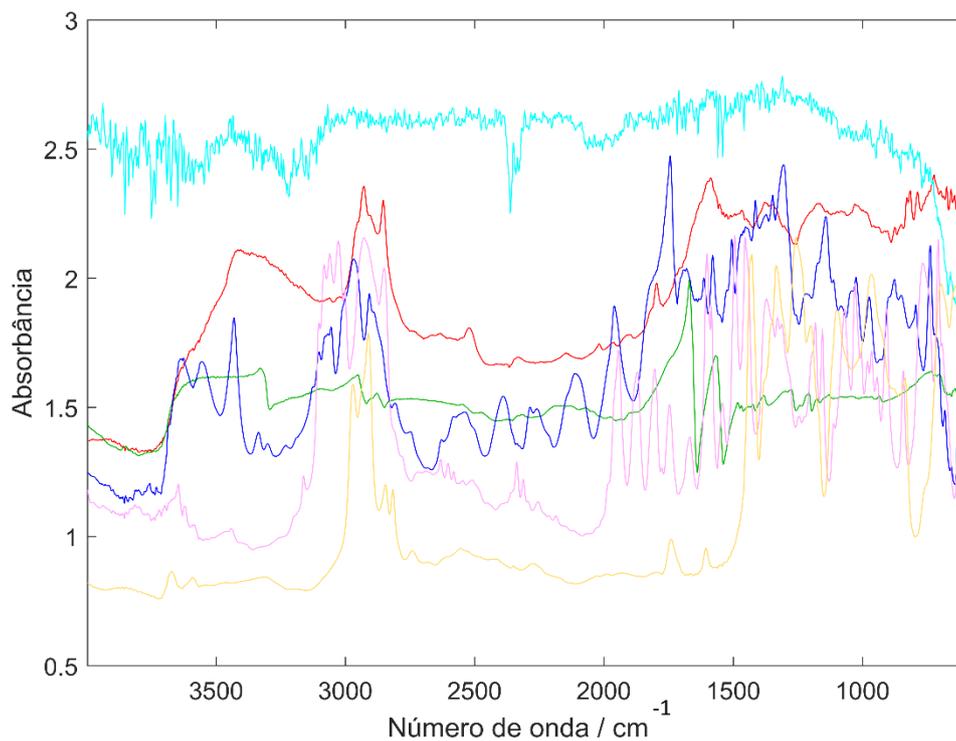


Figura 58 - Espectros de infravermelho dos padrões comerciais de plásticos antes da normalização. Espectros: Azul ciano - PP; Vermelho - PE; Rosa - PS; Azul - PET; Verde - PA; Amarelo - PVC.

Estes espectros foram submetidos à correção da linha de base utilizando a ferramenta de correção "Standard Normal Variate" (SNV), resultando nos espectros ajustados mostrados na Figura 59.

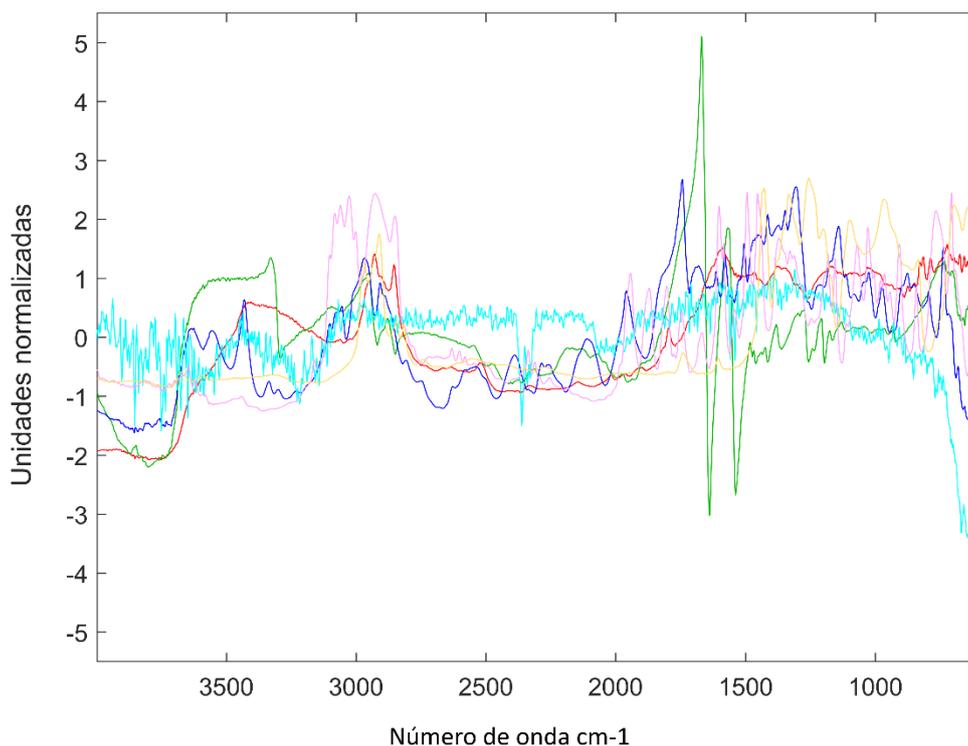


Figura 59 - Espectros de infravermelho dos padrões comerciais de plásticos após o processamento SNV. Espectros: Azul ciano - PP; Vermelho - PE; Rosa - PS; Azul - PET; Verde - PA; Amarelo - PVC.

Dos padrões analisados a fim de construir um banco de referência, o espectro gerado dos plásticos de polipropileno não foi satisfatório como pode ser visto pela linha espectral de cor azul ciano nas Figuras 58 e 59, por isso, os espectros dos microplásticos analisados foram comparados apenas com os espectros do PA, PE, PET, PS e PVC.

Para análise dos MPs presentes nas amostras, as partículas foram manualmente selecionadas dentro da faixa de imageamento obtida, como pode ser observado na Figura 60. Os dados obtidos foram analisados por PCA.

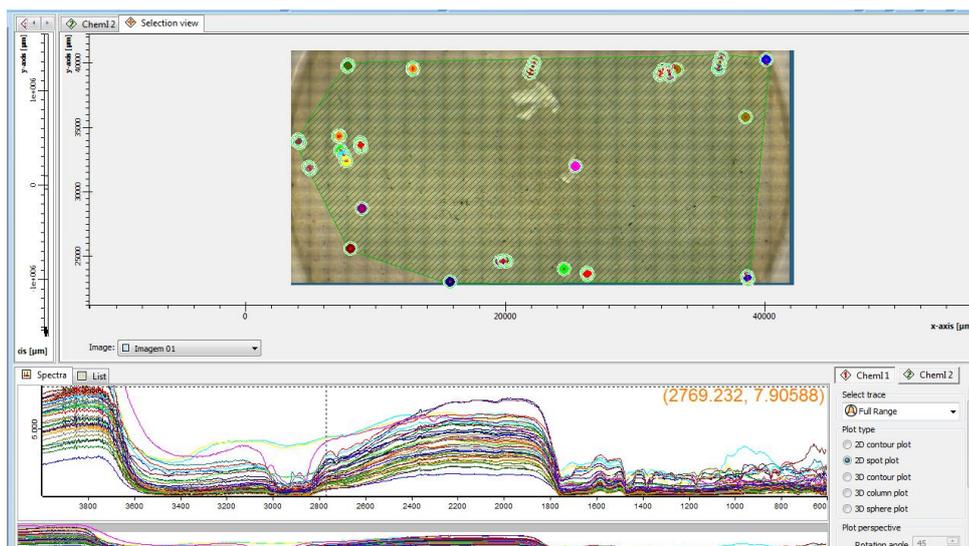


Figura 60 - Imagem da tela do software Opus 7.5 com a área da amostra TB2.2 mapeada para análise com partículas selecionadas manualmente.

Os gráficos obtidos por PCA estão dispostos na Figura 61. É possível observar que os espectros das partículas analisadas estão próximos aos espectros do PE, PET e PVC indicando maior probabilidade destas partículas serem de um desses tipos de polímeros.

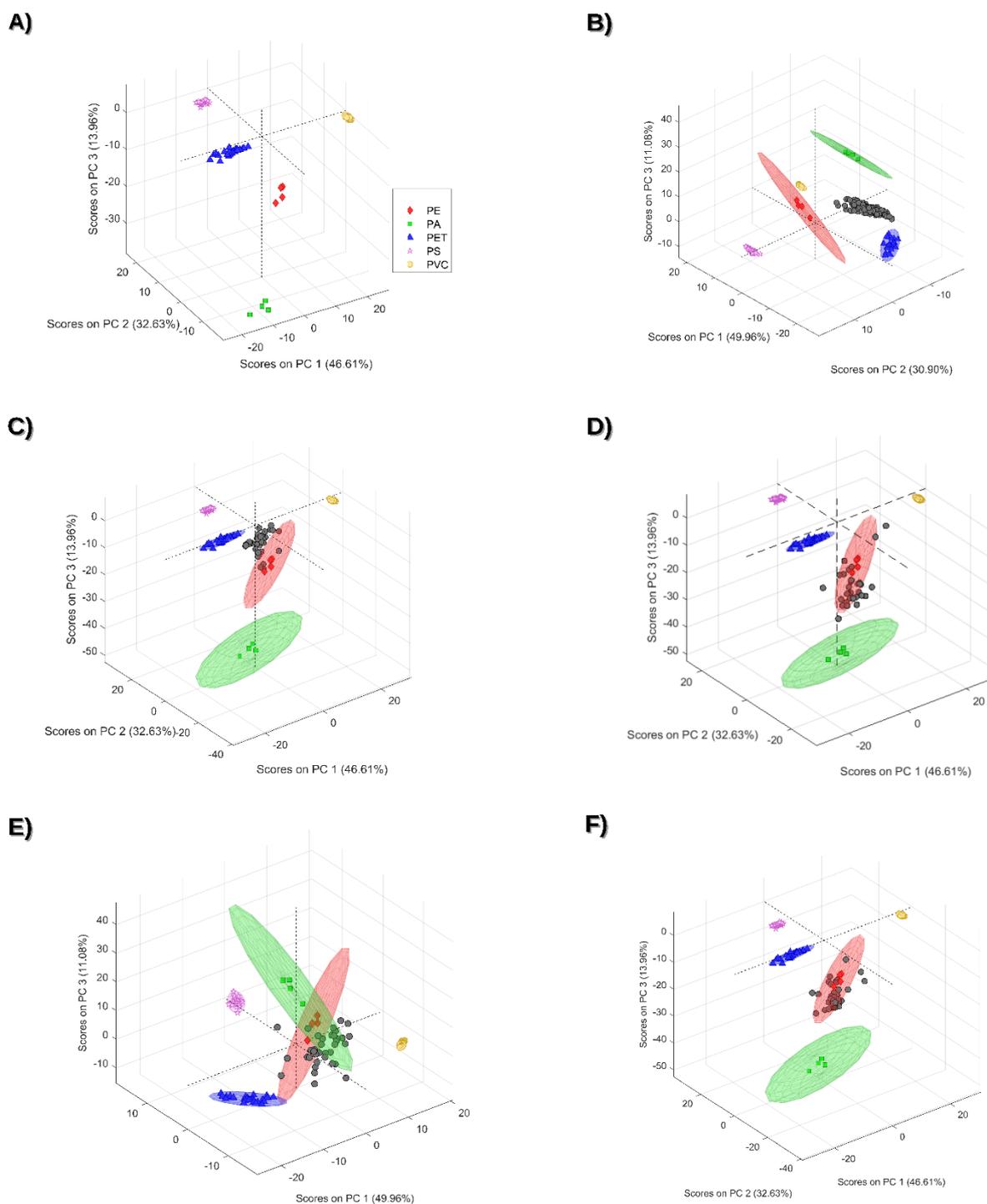


Figura 61 - Imagem dos gráficos de scores 3D para os A) padrões, e amostras b) BB, c) RB, d) LD, e) TB1 e f) TB2.

O método KNN também foi aplicado, a fim de classificar as partículas analisadas com base na semelhança com o espectro dos polímeros já conhecidos. Os tipos de plásticos encontrados pelo método por amostra estão apresentados na Tabela 18

Tabela 18 - Distribuição percentual dos tipos de plásticos encontrados por amostra.

	PA (%)	PE (%)	PET (%)	PS (%)	PVC (%)	NI (%)
BB	0	12,1	73,9	0	0	13,9
RB	7,9	0	13,2	50	15,8	13,2
LD	6,2	87,7	1,5	0	1,5	3,1
TB1	0	75	16,7	0	0	8,3
TB2	0	100	0	0	0	0

*NI: Não identificado.

A partir destas análises, nota-se que o polietileno foi o tipo de plástico mais encontrado em três dos cinco pontos de coleta com valores bem expressivos. Já na amostra do ponto BB o tipo mais encontrado foi o.PET, seguido do PE. Por fim, na amostra RB, o tipo mais encontrado foi o PS.

Esses resultados são esperados visto que, segundo a ABIPLAST (2024), o tipo de plástico mais consumido no Brasil em 2023 foi o PE, dividido em PEAD (13,%), PEBD (7,6%) e PEBDL (15,3%). Outros estudos em corpos hídricos de água doce também encontraram o PE como tipo mais abundante em suas amostras (APETOGBOR et al., 2023). Esse polímero é comumente encontrado em sacolas plásticas e embalagens de materiais de limpeza, itens amplamente utilizados pela sociedade e frequentemente descartados de forma inadequada, o que pode resultar na sua chegada aos corpos hídricos.

6 CONTRIBUIÇÕES, LIMITAÇÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresentou avanços significativos no desenvolvimento de um protocolo de preparo de amostras para análise de microplásticos em águas superficiais coletadas no Lago Paranoá (DF). Entre os métodos testados, identificou-se uma abordagem com uma nova alternativa de separação por óleo que resultou em membranas visualmente mais limpas, facilitando análises subsequentes por microscopia e espectroscopia. Esse progresso foi essencial para permitir a caracterização química das partículas, um avanço em relação a estudos anteriores, onde as condições das amostras comprometiam esta etapa.

Entretanto, o estudo enfrentou limitações que indicam caminhos para aprimoramento futuro. Um ponto a ser destacado foi a impossibilidade de realizar análises completas das membranas provenientes da separação com solução de

iodeto de sódio. Essa limitação ocorreu devido ao tempo insuficiente, impedindo uma comparação mais robusta entre esse método e a separação com óleo.

Outro aspecto explorado foi o uso de um planejamento Doehlert para otimizar as condições de oxidação com peróxido de hidrogênio, testando combinações de tempos e temperaturas. As amostras foram enriquecidas com padrões de microsferas fluorescentes, com o objetivo de identificar condições que promoviam a digestão eficiente da matéria orgânica sem comprometer os microplásticos. Nessa etapa alguns desafios foram enfrentados como a presença de uma espuma atípica laranja nas amostras coletadas próximo a ETE Sul. Além disso, a análise das amostras foi comprometida pela indisponibilidade do equipamento de microscopia fluorescente, devido a problemas no mesmo. Esse obstáculo impossibilitou a conclusão dessa etapa que pode ser retomada em estudos futuros a fim de se conhecer temperatura e tempo ótimos para a digestão por peróxido.

Apesar dos avanços obtidos neste estudo ainda há espaço para aprimoramentos nos métodos de preparo de amostras. Outras estratégias, como a integração de separações baseadas em óleo e soluções salinas (SONG et al., 2022), possuem potencial para aumentar a eficiência dos processos de preparo de amostra estudados. Além disso, ainda se faz necessário o aprimoramento das técnicas de espectroscopia utilizadas. Com a varredura completa, seria possível identificar e caracterizar todas as partículas presentes nas amostras, proporcionando uma análise mais abrangente e representativa.

7 CONCLUSÕES

O preparo de amostras de águas superficiais pode ser dividido em duas etapas principais: (i) separação e (ii) remoção da matéria orgânica. Essas etapas são fundamentais para isolar os microplásticos presentes, eliminando os interferentes que possam comprometer as análises subsequentes. O processo pode ser realizado utilizando diversos reagentes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato, reagentes de Fenton, soluções salinas e óleos, dependendo das características da amostra. Além disso, a ordem de execução dessas etapas pode variar, ajustando-se às particularidades de cada estudo.

No presente estudo foram realizados diferentes testes nos quais foram avaliados diferentes métodos de digestão e separação, assim como mudança nas ordens dos

processos. Ao final dos testes observou-se que, para as amostras aqui estudadas, a separação por óleo de canola seguido da remoção de matéria orgânica por peróxido de hidrogênio se mostrou o método mais eficiente no isolamento dos MPs.

Ao reduzir os interferentes nas amostras com o método encontrado, foi possível observar a presença de microplásticos em todas as amostras finais analisadas em uma faixa de concentração de 19,32 - 46,63 partículas/m³. Os pontos BB e RB apresentaram as maiores concentrações de partículas plásticas. Essa contaminação pode estar associada à proximidade desses locais com ETEs, que possivelmente contribuíram para o aumento da contaminação nesses locais.

Foram identificados MPs com diferentes formas, cores e tamanhos. O polietileno (PE) foi o tipo de polímero predominante nas amostras, condizente com seu amplo consumo no Brasil. Além disso, partículas menores que 0,5 mm foram as mais frequentes, o que reflete o processo de degradação ambiental de plásticos maiores em fragmentos progressivamente menores.

Investigações futuras podem explorar diferentes abordagens até mesmo combinando diferentes técnicas, consolidando metodologias mais robustas para a análise de microplásticos e ampliando o conhecimento sobre a presença e os impactos desses contaminantes emergentes nos ambientes aquáticos de água doce brasileiros.

8 BIBLIOGRAFIA

ABIPLAST. Perfil 2015 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. **Perfil 2015**, [S. l.], p. 33, 2015. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2015>.

ABIPLAST. PERFIL 2023: As indústrias de transformação e reciclagem de plástico no Brasil. **Abiplast**, [S. l.], p. 61, 2024. Disponível em: https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/09/perfil_2022_pt.pdf.

ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2022. [S. l.], p. 49, 2022.

ALENCASTRO, D. Pollution due to plastics and microplastics in Lake Geneva and in the Mediterranean Sea. **Arch. Sci**, [S. l.], v. 65, p. 157–164, 2012.

ALFONSO, María Belén et al. First evidence of microplastics in nine lakes across Patagonia (South America). **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 733, 2020. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139385>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720329028>.

ALVES, Isabella de Oliveira. Primeiras evidências sobre a presença de microplásticos nas águas do Lago Paranoá. [S. l.], p. 1–47, 2021. Disponível em: <https://bdm.unb.br/handle/10483/30077>.

AMORIM, Artur Moraes; SODRÉ, Fernando Fabríz; ROUSSEAU, Tristan C. C.; MAIA, Poliana Dutra. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 148, n. March, p. 27–34, 2019. ISSN: 0026265X. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.055.

ANDRADY, Anthony L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011. ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11003055>.

APETOGBOR, Komlan; PEREAO, Omoniyi; SPARKS, Conrad; OPEOLU, Beatrice. Spatio-temporal distribution of microplastics in water and sediment samples of the Plankenburg river, Western Cape, South Africa. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 323, p. 121303, 2023. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121303>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749123003056>.

ARAUJO, Catarina F.; NOLASCO, Mariela M.; RIBEIRO, Antonio M. P.; RIBEIRO-CLARO, Paulo J. A. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. **Water research**, England, v. 142, p. 426–440, 2018. ISSN: 1879-2448 (Electronic). DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.060.

BARBOZA, Luís Gabriel Antão; GIMENEZ, Barbara Carolina Garcia. Microplastics in the marine environment: Current trends and future perspectives. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 97, n. 1, p. 5–12, 2015. ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X15003598>.

BASHIR, Atif; HASHMI, Imran. Detection in influx sources and estimation of microplastics abundance in surface waters of Rawal Lake, Pakistan. **Heliyon**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. e09166, 2022. ISSN: 2405-8440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09166>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844022004546>.

BERTOLDI, Crislaine Fabiana. Distribuição espaçotemporal, abundância e caracterização de microplásticos em águas superficiais do Lago Guaíba. [S. l.], 2022.

BRIASSOULIS, Demetres; BABOU, Epifaneia; HISKAKIS, Miltiadis; KYRIKOU, Ioanna. Degradation in soil behavior of artificially aged polyethylene films with pro-oxidants. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 30, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.42289>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.42289>.

BULE MOŽAR, Kristina; MILOLOŽA, Martina; MARTINJAK, Viktorija; CVETNIĆ, Matija; KUŠIĆ, Hrvoje; BOLANČA, Tomislav; KUČIĆ GRGIĆ, Dajana; UKIĆ, Šime. Potential of Advanced Oxidation as Pretreatment for Microplastics Biodegradation. **Separations**, [S. l.], v. 10, n. 2, 2023. ISSN: 22978739. DOI: 10.3390/separations10020132.

CAMPANALE, Claudia; SAVINO, Ilaria; POJAR, Iulian; MASSARELLI, Carmine; URICCHIO, Vito

Felice. A Practical Overview of Methodologies for Sampling and Analysis of Microplastics in Riverine Environments. **Sustainability**, [S. l.], v. 12, n. 17, 2020. ISSN: 2071-1050. DOI: 10.3390/su12176755. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/17/6755>.

CANELA, Maria Cristina; JARDIM, Wilson F.; SODRÉ, Fernando Fabríz; GRASSI, Marco Tadeu. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil - Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas INCTAA**. São Carlos: Editora Cubo, 2014. ISBN: 9788560064458.

CARPENTER, Edward J.; SMITH, K. L. Jr. Plastics on the Sargasso Sea Surface. **Science**, [S. l.], v. 175, n. 4027, p. 1240–1241, 1972. DOI: 10.1126/science.175.4027.1240. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>.

CATARINO, Ana I.; THOMPSON, Richard; SANDERSON, William; HENRY, Theodore B. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 947–951, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.3608>. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.3608>.

CHAMAS, Ali; MOON, Hyunjin; ZHENG, Jiajia; QIU, Yang; TABASSUM, Tarnuma; JANG, Jun Hee; ABU-OMAR, Mahdi; SCOTT, Susannah L.; SUH, Sangwon. Degradation Rates of Plastics in the Environment. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 9, p. 3494–3511, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06635. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>.

CRICHTON, Eilika M.; NOEL, Marie; GIES, Esther A.; ROSS, Peter S. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 1315–1528, 2017. DOI: 10.1039/c6ay02733d.

CUNNINGHAM, Eoghan M.; EHLERS, Sonja M.; DICK, Jaimie T. A.; SIGWART, Julia D.; LINSE, Katrin; DICK, Jon J.; KIRIAKOULAKIS, Konstadinos. High Abundances of Microplastic Pollution in Deep-Sea Sediments: Evidence from Antarctica and the Southern Ocean. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 54, n. 21, p. 13661–13671, 2020. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.0c03441. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03441>.

DEHAUT, Alexandre et al. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 215, p. 223–233, 2016. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116303979>.

DERRAIK, José G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 44, n. 9, p. 842–852, 2002. ISSN: 0025326X. DOI: 10.1016/S0025-326X(02)00220-5.

DIBENEDETTO, Michelle H.; DONOHUE, Jessica; TREMBLAY, Kate; EDSON, Ethan; LAVENDER LAW, Kara. Microplastics segregation by rise velocity at the ocean surface. **Environmental Research Letters**, [S. l.], v. 18, n. 2, 2023. ISSN: 17489326. DOI: 10.1088/1748-9326/acb505.

DING, Jinfeng; SUN, Chengjun; LI, Jingxi; SHI, Huahong; XU, Xiangrong; JU, Peng; JIANG, Fenghua; LI, Fengmin. Microplastics in global bivalve mollusks: A call for protocol standardization. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 438, 2022. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129490>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389422012833>.

DYACHENKO, A.; MITCHELL, J.; ARSEM, N. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. **Anal. Methods**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 1412–1418, 2017. DOI: 10.1039/C6AY02397E. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6AY02397E>.

EERKES-MEDRANO, Dafne; THOMPSON, Richard C.; ALDRIDGE, David C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water Research**, [S. l.], v. 75, p. 63–82, 2015. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>.

EGESSA, Robert; NANKABIRWA, Angela; OCAYA, Henry; PABIRE, Willy Gandhi. Microplastic pollution in surface water of Lake Victoria. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 741, p. 140201, 2020. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140201>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720337220>.

FARUK ÇULLU, Ahmet; SÖNMEZ, Vildan Zülal; SIVRI, Nüket. Microplastic contamination in surface waters of the Küçükçekmece Lagoon, Marmara Sea (Turkey): Sources and areal distribution. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 268, p. 115801, 2021. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115801>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749120364903>.

FENG, Sansan; LU, Hongwei; TIAN, Peipei; XUE, Yuxuan; LU, Jingzhao; TANG, Meng; FENG, Wei. Analysis of microplastics in a remote region of the Tibetan Plateau: Implications for natural environmental response to human activities. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 739, 2020. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140087>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972033607X>.

FERNANDES, Andreia N.; BERTOLDI, Crislaine; LARA, Larissa Z.; STIVAL, Jéssica; ALVES, Nortom M.; CABRERA, Pedro M.; GRASSI, Marco T. Microplastics in Latin America Ecosystems: A Critical Review of the Current Stage and Research Needs. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 33, n. 4, p. 303–326, 2022. ISSN: 0103-5053. DOI: 10.21577/0103-5053.20220018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220018>.

FISCHER, Elke Kerstin; PAGLIALONGA, Lisa; CZECH, Elisa; TAMMINGA, Matthias. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments – A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 213, p. 648–657, 2016. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116301932>.

GAO, Zhiqiang; CHEN, Laiguo; CIZDZIEL, James; HUANG, Yumei. Research progress on microplastics in wastewater treatment plants: A holistic review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 325, n. PA, 2023. ISSN: 0301-4797. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116411. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116411>.

GESAMP, Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: A GLOBAL ASSESSMENT. [S. l.], p. 96, 2015. ISSN: 1020-4873. Disponível em: https://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/GESAMP_microplastics_full_study.pdf.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, [S. l.], v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017. DOI: 10.1126/sciadv.1700782. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.1700782>.

GOOGLE. **Google Earth**. 2023. Disponível em: <https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>.

HENDRICKSON, Erik; MINOR, Elizabeth C.; SCHREINER, Kathryn. Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 1787–1796, 2018. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.7b05829. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05829>.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Plastics and the Environment. In: HARRISON, R. M.; HESTER, R. E. (org.). **Plastics and the Environment**. [s.l.] : The Royal Society of Chemistry, 2018. ISBN: 978-1-78801-241-6. DOI: 10.1039/9781788013314-FP001. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/9781788013314-FP001>.

JAMBECK, Jenna R.; GEYER, Roland; WILCOX, Chris; SIEGLER, Theodore R.; PERRYMAN, Miriam; ANDRADY, Anthony; NARAYAN, Ramani; LAW, Kara Lavender. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, [S. l.], v. 347, n. 6223, p. 768–771, 2015. DOI: 10.1126/science.1260352. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1260352>.

KARAMI, Ali; GOLIESKARDI, Abolfazl; CHOO, Cheng Keong; ROMANO, Nicholas; HO, Yu Bin; SALAMATINIA, Babak. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 578, p. 485–494, 2017. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.213>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716324111>.

KARBALAEI, Samaneh; HANACHI, Parichehr; WALKER, Tony R.; COLE, Matthew. Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. **Environmental science and pollution research international**, Germany, v. 25, n. 36, p. 36046–36063, 2018. ISSN: 1614-7499 (Electronic). DOI: 10.1007/s11356-018-3508-7.

KIM, Sanghyeon; SIN, Aebin; NAM, Heeyeon; PARK, Yeji; LEE, Haesung; HAN, Changseok. Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend. **Chemical Engineering Journal Advances**, [S. l.], v. 9, p. 100213, 2022. ISSN: 26668211. DOI: 10.1016/j.ceja.2021.100213. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100213>.

KOELMANS, Albert A.; MOHAMED NOR, Nur Hazimah; HERMSEN, Enya; KOOI, Merel; MINTENIG, Svenja M.; DE FRANCE, Jennifer. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. **Water research**, England, v. 155, p. 410–422, 2019. ISSN: 1879-2448 (Electronic). DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.054.

KUKKOLA, Anna; KRAUSE, Stefan; LYNCH, Iseult; SAMBROOK SMITH, Gregory H.; NEL, Holly. Nano and microplastic interactions with freshwater biota – Current knowledge, challenges and future solutions. **Environment International**, [S. l.], v. 152, p. 106504, 2021. ISSN: 18736750. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106504. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106504>.

KYE, Homin; KIM, Jiyeon; JU, Seonghyeon; LEE, Junho; LIM, Chaehwi; YOON, Yejoon. Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards. **Heliyon**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. e14359, 2023. ISSN: 2405-8440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14359>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844023015669>.

LAMICHHANE, G.; ACHARYA, A.; MARAHATHA, R.; MODI, B.; PAUDEL, R.; ADHIKARI, A.; RAUT, B. K.; ARYAL, S.; PARAJULI, N. Microplastics in environment : global concern , challenges , and controlling measures. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 4673–4694, 2023. ISSN: 1735-2630. ISBN: 1376202204. DOI: 10.1007/s13762-022-04261-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04261-1>.

LEBRETON, Laurent C. M.; VAN DER ZWET, Joost; DAMSTEEG, Jan-Willem; SLAT, Boyan; ANDRADY, Anthony; REISSER, Julia. River plastic emissions to the world's oceans. **Nature communications**, England, v. 8, p. 15611, 2017. ISSN: 2041-1723 (Electronic). DOI: 10.1038/ncomms15611.

LECHTHALER, Simone; HILDEBRANDT, Lars; STAUCH, Georg; SCHÜTTRUMPF, Holger. Canola oil extraction in conjunction with a plastic free separation unit optimises microplastics monitoring in water and sediment. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 12, n. 42, p. 5128–5139, 2020. ISSN: 17599679. DOI: 10.1039/d0ay01574a.

LENZ, Robin; ENDERS, Kristina; STEDMON, Colin A.; MACKENZIE, David M. A.; NIELSEN, Torkel Gissel. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 100, n. 1, p. 82–91, 2015. ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.026>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X15300424>.

LESLIE, Heather A.; VAN VELZEN, Martin J. M.; BRANDSMA, Sicco H.; VETHAAK, A. Dick; GARCIA-VALLEJO, Juan J.; LAMOREE, Marja H. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. **Environment International**, [S. l.], v. 163, p. 107199, 2022. ISSN: 0160-4120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412022001258>.

LI, Chaoran; BUSQUETS, Rosa; CAMPOS, Luiza C. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 707, p. 135578, 2020. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135578. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135578>.

LIN, Lang; ZUO, Lin-Zi; PENG, Jin-Ping; CAI, Li-Qi; FOK, Lincoln; YAN, Yan; LI, Heng-Xiang; XU, Xiang-Rong. Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: A case study in the Pearl River along Guangzhou City, China. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 644, p. 375–381, 2018. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.327>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718324033>.

LINDEQUE, Penelope K.; COLE, Matthew; COPPOCK, Rachel L.; LEWIS, Ceri N.; MILLER, Rachael Z.; WATTS, Andrew J. R.; WILSON-MCNEAL, Alice; WRIGHT, Stephanie L.; GALLOWAY, Tamara S. Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 265, p. 114721, 2020. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114721>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749120310253>.

LUCIO, Fabiola Terra; MAGNONI, Diane Marques; VICENTINI, Veronica Elisa Pimenta; CONTE, Helio. Disponibilidade e influência dos microplásticos nos seres vivos e ambiente: Uma revisão. **Conexão Ciência**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 121575, 2020. ISSN: 18793363. ISBN: EUR 26843 EN. DOI: 10.24862/cco.v14i1.908.

MACHADO, Kelly C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **The Science of the total environment**, Department of Chemistry, Federal University of Parana, PO Box 19032, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil., v. 572, p. 138–146, 2016. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.210. Disponível em: <http://europepmc.org/abstract/MED/27494660>.

MANI, Thomas; FREHLAND, Stefan; KALBERER, Andreas; BURKHARDT-HOLM, Patricia. Using castor oil to separate microplastics from four different environmental matrices. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 11, n. 13, p. 1788–1794, 2019. ISSN: 17599679. DOI: 10.1039/c8ay02559b.

MASURA, Julie; BAKER, Joel; FOSTER, Gregory; COURTNEY, Arthur. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. **NOAA Marine Debris Program**, [S. l.], p. 39, 2015.

MATTOS, Ivanildo Luiz De; SHIRAISHI, Karina Antonelli; BRAZ, Alexandre Delphini; FERNANDES, João Roberto. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003. ISSN: 0100-4042. DOI: 10.1590/S0100-40422003000300015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000300015>.

MERCY, Fariha Tahsin; ALAM, A. K. M. Rashidul; AKBOR, Md. Ahedul. Abundance and characteristics of microplastics in major urban lakes of Dhaka, Bangladesh. **Heliyon**, [S. l.], v. 9, n. 4, 2023. ISSN: 2405-8440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14587>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844023017942>.

MONTAGNER, Cassiana; DIAS, Mariana; PAIVA, Eduardo; VIDAL, Cristiane. Microplásticos: Ocorrência Ambiental E Desafios Analíticos. **Química Nova**, [S. l.], v. 44, n. 10, p. 1328–1352, 2021. ISSN: 01004042. DOI: 10.21577/0100-4042.20170791.

MUNNO, Keenan; HELM, Paul A.; JACKSON, Donald A.; ROCHMAN, Chelsea; SIMS, Alina. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S. l.], v. 37, n. 1, p. 91–98, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.3935>. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.3935>.

NABI, Iqra; BACHA, Aziz Ur Rahim; ZHANG, Liwu. A review on microplastics separation techniques from environmental media. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 337, n. December 2021, p. 130458, 2022. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130458. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130458>.

NAJI, Abolfazl; AZADKHAH, Sharifeh; FARAHANI, Hadi; UDDIN, Saif; KHAN, Farhan R. Microplastics in wastewater outlets of Bandar Abbas city (Iran): A potential point source of microplastics into the Persian Gulf. **Chemosphere**, [S. l.], v. 262, p. 128039, 2021. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520322347>.

NAKAJIMA, Ryota; TSUCHIYA, Masashi; LINDSAY, Dhugal J.; KITAHASHI, Tomo; FUJIKURA, Katsunori; FUKUSHIMA, Tomohiko. A new small device made of glass for separating microplastics from marine and freshwater sediments. **PeerJ**, United States, v. 7, p. e7915, 2019. ISSN: 2167-8359 (Print). DOI: 10.7717/peerj.7915.

NAPPER, Imogen E. et al. Reaching New Heights in Plastic Pollution—Preliminary Findings of Microplastics on Mount Everest. **One Earth**, [S. l.], v. 3, n. 5, p. 621–630, 2020. ISSN: 2590-3322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2020.10.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590332220305509>.

NASCIMENTO, A. K.; BORTOLINI, J. C. Diversidade fitoplanctônica e traços funcionais em ecossistemas aquáticos de uma área de preservação do Cerrado brasileiro. **Journal of Neotropical Biology**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 9–22, 2022. DOI: <https://doi.org/10.5216/rbn.v19i1.70501>.

NG, K. L.; OBBARD, J. P. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 52, n. 7, p. 761–767, 2006. ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.11.017>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X05005357>.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; TROVÓ, Alam G.; DA SILVA, Milady Renata A.; VILLA, Ricardo D. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. DOI: 10.1590/s0100-40422007000200030.

OECD. **Global Plastics Outlook : Policy Scenarios to 2060**. [s.l.] : OECD Publishing, 2022 a. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/aa1edf33-en>. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/aa1edf33-en>.

OECD. **Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options**. [s.l.] : OECD Publishing, 2022 b. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/de747aef-en>. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/de747aef-en>.

OLIVATTO, Glaucia P.; CARREIRA, Renato; TORNISIELO, Valdemar Luiz; MONTAGNER, Cassiana C. Microplastics: Contaminants of global concern in the Anthropocene. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 1968–1989, 2018. ISSN: 19846835. DOI: 10.21577/1984-6835.20180125.

OLIVATTO, Glaucia Peregrina. Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara. [S. l.], p. 1–155, 2017.

PASQUIER, Gabriel; DOYEN, Périne; KAZOUR, Maria; DEHAUT, Alexandre; DIOP, Mamadou; DUFLOS, Guillaume; AMARA, Rachid. Manta Net: The Golden Method for Sampling Surface Water Microplastics in Aquatic Environments. **Frontiers in Environmental Science**, [S. l.], v. 10, n. April, p. 1–12, 2022. ISSN: 2296665X. DOI: 10.3389/fenvs.2022.811112.

PAUL, Andrea; WANDER, Lukas; BECKER, Roland; GOEDECKE, Caroline; BRAUN, Ulrike. High-throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 26, n. 8, p. 7364–7374, 2019. ISSN: 1614-7499. DOI: 10.1007/s11356-018-2180-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2180-2>.

PEREIRA, Flávia Cabral; TURRA, Alexander. Microplásticos no ambiente marinho: mapeamento de fontes e identificação de mecanismos de gestão para minimização da perda de pellets plásticos. **Dissertação - Mestrado; Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo**, [S. l.], p. 144, 2014.

PHINIKETTOU, Valentina; PAPAMICHAEL, Iliana; VOUKKALI, Irene; ZORPAS, Antonis A. Comparison of Methodologies for Microplastic Isolation through Multicriteria Analysis (AHP). **Microplastics**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 184–204, 2024. ISSN: 2673-8929. DOI: 10.3390/microplastics3010011. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-8929/3/1/11>.

PRATA, Joana Correia; COSTA, João P.; DUARTE, Armando C.; SANTOS-ROCHA, Teresa. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. [S. l.], v. 110, p. 150–159, 2019. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.029.

RAZEGHI, Nastaran; HAMIDIAN, Amir Hossein; WU, Chenxi; ZHANG, Yu; YANG, Min. Microplastic sampling techniques in freshwaters and sediments: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], v. 19, n. 6, p. 4225–4252, 2021. ISSN: 1610-3661. ISBN: 0123456789. DOI: 10.1007/s10311-021-01227-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01227-6>.

RODRIGUES, M. O.; GONÇALVES, A. M. M.; GONÇALVES, F. J. M.; NOGUEIRA, H.; MARQUES, J. C.; ABRANTES, N. Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems. **Ecological Indicators**, [S. l.], v. 89, n. February, p. 488–495, 2018. ISSN: 1470160X. DOI: 10.1016/j.ecolind.2018.02.038. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.02.038>.

ROSE, Deanna; WEBBER, Mona. Characterization of microplastics in the surface waters of Kingston Harbour. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 664, p. 753–760, 2019. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.319>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719303687>.

SANA, Siva Sankar; DOGIPARTHI, Lakshman Kumar; GANGADHAR, Lekshmi; CHAKRAVORTY, Arghya; ABHISHEK, Nalluri. Effects of microplastics and nanoplastics on marine environment and human health. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 27, n. 36, p. 44743–44756, 2020. ISSN: 1614-7499. DOI: 10.1007/s11356-020-10573-x. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10573-x>.

SCOPETANI, Costanza; CHELAZZI, David; MIKOLA, Juha; LEINIÖ, Ville; HEIKKINEN, Reijo;

CINCINELLI, Alessandra; PELLINEN, Jukka. Olive oil-based method for the extraction, quantification and identification of microplastics in soil and compost samples. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 733, 2020. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139338.

SHRUTI, V. C.; PÉREZ-GUEVARA, Fermín; ROY, Priyadarsi D.; KUTRALAM-MUNIASAMY, Gurusamy. Analyzing microplastics with Nile Red: Emerging trends, challenges, and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 423, p. 127171, 2022. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127171>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421021397>.

SILVA, Ana B.; BASTOS, Ana S.; JUSTINO, Celine I. L.; DA COSTA, João P.; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa A. P. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 1017, p. 1–19, 2018. ISSN: 0003-2670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.043>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267018302587>.

SODRÉ, Fernando F.; AROWOJOLU, Imisi M.; CANELA, Maria C.; FERREIRA, Rodrigo S.; FERNANDES, Andreia N.; MONTAGNER Cassiana C.; VIDAL, Cristiane.; DIAS, Mariana A; ABATE, Gilberto; DA SILVA, Leticia C.; GRASSI, Marco T.; BERTOLDI, Crislaine; FADINI, Pedro S.; URBAN, Roberta, C.; FERRAZ, Gabriel M.; SCHIO, Natalí S.; WALDMAN, Walter R. How natural and anthropogenic factors should drive microplastic behavior and fate: The scenario of Brazilian urban freshwater. **Chemosphere**, [S. l.], v. 340, p. 139813, 2023. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139813>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653523020829>.

SONG, Xiaowei; WU, Xiaofeng; SONG, Xiaoping; ZHANG, Zhengdong. Oil extraction following digestion to separate microplastics from mussels. **Chemosphere**, [S. l.], v. 289, n. December 2021, p. 133187, 2022. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133187. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133187>.

STURM, Michael Toni; MYERS, Erika; SCHOBER, Dennis; KORZIN, Anika; SCHUHEN, Katrin. Development of an Inexpensive and Comparable Microplastic Detection Method Using Fluorescent Staining with Novel Nile Red Derivatives. **Analytica**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 27–44, 2023. ISSN: 2673-4532. DOI: 10.3390/analytica4010004. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-4532/4/1/4>.

SU, Lei; XUE, Yingang; LI, Lingyun; YANG, Dongqi; KOLANDHASAMY, Prabhu; LI, Daoji; SHI, Huahong. Microplastics in Taihu Lake, China. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 216, p. 711–719, 2016. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116305243>.

TAGG, A. S.; HARRISON, J. P.; JU-NAM, Y.; SAPP, M.; BRADLEY, E. L.; SINCLAIR, C. J.; OJEDA, J. J. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 372–375, 2017. ISSN: 1364548X. DOI: 10.1039/c6cc08798a.

TAMMINGA, Matthias; STOEWER, Sarah-Christin; FISCHER, Elke K. On the representativeness of pump water samples versus manta sampling in microplastic analysis. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 254, p. 112970, 2019. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112970>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749119329628>.

TAN, Chaoqun; GAO, Naiyun; DENG, Yang; AN, Na; DENG, Jing. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 203, p. 294–300, 2012. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712008819>.

TARGHAN, Homa; EVANS, Paul; BAHRAMI, Kiumars. A review of the role of hydrogen peroxide in organic transformations. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 104, p. 295–332, 2021. ISSN: 1226-086X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X2100472X>.

THOMPSON, Richard C.; YLVA, Olsen; MITCHELL, Richard P.; DAVIS, Anthony; ROWLAND, Steven J.; JOHN, Anthony W. G.; MCGONIGLE, Daniel; RUSSELL, Andrea E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, [S. l.], v. 304, n. 5672, p. 838, 2004. DOI: 10.1126/science.1094559. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1094559>.

TOURINHO, Paula S.; KOČÍ, Vladimír; LOUREIRO, Susana; VAN GESTEL, Cornelis A. M.

Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 252, p. 1246–1256, 2019. ISSN: 18736424. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.06.030.

TUTTLE, Erin; STUBBINS, Aron. An optimized acidic digestion for the isolation of microplastics from biota-rich samples and cellulose acetate matrices. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 322, 2023. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121198>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749123002002>.

TUURI, Elise M.; GASCOOKE, Jason R.; LETERME, Sophie C. Efficacy of chemical digestion methods to reveal undamaged microplastics from planktonic samples. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 947, p. 174279, 2024. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174279>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969724044279>.

UNEP. Marine Plastic Debris and Microplastics – Global Lessons and Research to Inspire Action and Guide Policy Change. [S. l.], p. 274, 2016.

VIDAL, Cristiane; PASQUINI, Celio. A comprehensive and fast microplastics identification based on near-infrared hyperspectral imaging (HSI-NIR) and chemometrics. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 285, p. 117251, 2021. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117251>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121008332>.

WAN, Emerson; GALEMBECK, Eduardo; GALEMBECK, Fernando. Polímeros Sintéticos. **Química Nova na Escola - Caderno Temático**, [S. l.], p. 5–8, 2001.

WEF. The new plastics economy rethinking the future of plastics. In: WORLD ECONOMIC FORUM 2016, **Anais** [...]. [s.l.: s.n.]

WU, Panfeng et al. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 184, p. 109612, 2019. ISSN: 0147-6513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109612>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651319309431>.

WWF. **Solucionar a poluição plástica: Transparência e responsabilização**. [s.l.: s.n.]. ISBN: 9782940529933. Disponível em: https://jornalismosocioambiental.files.wordpress.com/2019/03/plastic_report_02-2019.pdf.

XU, Jin; WU, Gan; WANG, Hao; DING, Zhaoyang; XIE, Jing. Recent Study of Separation and Identification of Micro- and Nanoplastics for Aquatic Products. **Polymers**, [S. l.], v. 15, n. 21, 2023. ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym15214207. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/21/4207>.

ZHANG, Qun; XU, Elvis Genbo; LI, Jiana; CHEN, Qiqing; MA, Liping; ZENG, Eddy Y.; SHI, Huahong. A Review of Microplastics in Table Salt, Drinking Water, and Air: Direct Human Exposure. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 54, n. 7, p. 3740–3751, 2020. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.9b04535. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04535>.

ZHANG, Weiwei; ZHANG, Shoufeng; QU, Ling; JU, Maowei; HUO, Cheng; WANG, Juying. Seasonal distribution of microplastics in the surface waters of the Yellow Sea, China. **MARINE POLLUTION BULLETIN**, [S. l.], v. 193, 2023. ISSN: 0025-326X. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115051.

ZHANG, Yituo; WANG, Xue; SHAN, Jiajia; ZHAO, Junbo; ZHANG, Wei; LIU, Lifen; WU, Fengchang. Hyperspectral Imaging Based Method for Rapid Detection of Microplastics in the Intestinal Tracts of Fish. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 5151–5158, 2019. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.8b07321. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07321>.

ZIAJAHROMI, Shima; NEALE, Peta A.; RINTOUL, Llew; LEUSCH, Frederic D. L. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. **Water Research**, [S. l.], v. 112, p. 93–99, 2017. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417300489>.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 02 de janeiro de 2025 .

Assinatura do/a discente: Isabella de Oliveira Alves

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)

Nome completo: Isabella de Oliveira Alves

Título do Trabalho: Microplásticos nas águas do Lago Paranoá: Da coleta à caracterização.

Nível: Mestrado Doutorado

Orientador/a: Fernando Fabríz Sodré