



DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A ANÁLISE DE MICROPLÁSTICOS: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ABORDAGENS NA ETAPA DE OXIDAÇÃO

Rúbia Cristina Rufino ¹; Tiago G. de Aragão Belé ²; Renato Falcão Dantas ³

¹ Estudante do Curso de Engenharia Ambiental - FT - Unicamp. E-mail: rubiarufino2016@gmail.com,

² Co-autor/Mestre - FT - Unicamp. E-mail: tiago.gomes.bele@gmail.com,

³ Docente - FT - Unicamp. E-mail: renatofalcaod@ft.unicamp.br.

Resumo: Microplásticos são detritos plásticos em dimensões inferiores a 5mm, formados pela degradação de materiais maiores sob ações ambientais e antrópicas, e atualmente são considerados contaminantes emergentes. Os microplásticos já foram detectados em diversos ecossistemas e em todos os níveis tróficos, desde fitoplânctons até predadores de grande porte. Tais materiais são inseridos no meio ambiente pela atividade humana e por sistemas de tratamento de água, a partir do consumo de materiais plásticos e/ou o desgaste de materiais que possuem plástico em sua composição. Mediante os problemas apresentados, métodos mais eficientes na quantificação e na análise de microplásticos se fazem necessários. Um dos métodos mais comumente utilizados para a análise de microplásticos em matrizes aquosas possui etapa de oxidação ácida, à qual este estudo propõe alternativas, como a utilização de ozônio e peróxido de hidrogênio.

Palavras-chave: “Effluent e Corona effect”; “Homogeneous processes”; “Heterogeneous processes”; “Oxidation” e “Ozonation”.

INTRODUÇÃO

Microplásticos podem ser definidos como detritos plásticos em dimensões inferiores a 5mm (SUTTON et al., 2016). Em 1970 foi constatada pela primeira vez a presença dessas partículas plásticas no meio ambiente por Carpenter e Smith (CAIXETA et al., 2018), desde então, muitos estudos foram conduzidos acerca dos impactos negativos causados pelos microplásticos (CONNORS et al., 2017). Os diversos organismos presentes em ambientes que possuam microplásticos são afetados por essas partículas, pois são confundidas pelos organismos marinhos

como fontes de alimento, e ao serem ingeridas, ocasionam problemas em seus sistemas digestivos (ZHU et al., 2018).

Vista o potencial de dano que os microplásticos podem causar, métodos mais eficientes para a sua análise se fazem necessários. Um dos métodos mais comumente utilizados para a análise de microplásticos em matrizes aquosas possui etapa de oxidação ácida (MASURA, J. et al., 2015; OLIVATTO, 2017; BRITO, 2018; ZHANG et al., 2019).

Os (POAs) podem ser associados com dois ou mais processos (SHAH et al., 2018). O ozônio é o agente oxidante principal desse processo oxidativo, pois apresenta alta capacidade de degradar compostos poluentes presentes em águas naturais ou efluentes (SILVA et al., 2011).

Ante a problemática causada pelos microplásticos e as possíveis formas de

MÉTODOS

Uma parceria com a empresa de reciclagem de materiais plásticos (CBJ RECICLAGEM) localizada na cidade de Campinas/SP, possibilitou a obtenção das amostras. As amostras foram retiradas das sobras da trituração em máquinas de operação, com a granulometria adequada para a pesquisa de 3mm a 5mm. Dentre os tipos de plásticos reciclados pela empresa, serão utilizados nas amostras apenas (PE), (PP), (PS), (PVC) e Poliamidas, mostradas a seguir na figura 1.

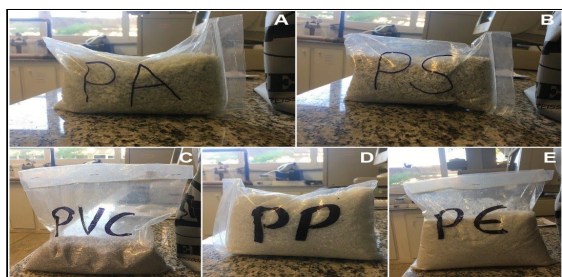


Figura 1. Tipos de Plásticos: PA (A); PS (B); PVC (C); PP (D) e PE (E).



Figura 2. Máquinas para Reciclagem de Plásticos: Moinho (A); Aglutinador (B); Extrusora (C) e Granulador (D).

O método de quantificação consiste na pesagem de 10 gramas de cada

degradação existentes a partir dos POAs, o objetivo deste trabalho é desenvolver um método para a análise, que utiliza diferentes processos oxidativos, como a aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio, na etapa de oxidação de um método de quantificação e identificação de microplásticos já estabelecido (MASURA, J. et al., 2015).

microplástico e a transferência para um recipiente contendo 1 Litro de água destilada. Os seguintes métodos de oxidação serão utilizados, podendo associar mais de um método: Ozônio, Peróxido de Hidrogênio/Ozônio, Ultravioleta, Ultravioleta/Peróxido de hidrogênio, Ozônio/Ultravioleta/Peróxido de hidrogênio e Ultravioleta/Ozônio.

Ozônio

Dentro de uma capela de exaustão, o gerador de ozônio (Ozonar NGT-12000) é utilizado para aplicação de ozônio na amostra contendo os microplásticos em concentração de aproximadamente 12 mg/L de ozônio, durante 7 minutos, na potência 50% ou (nível 5), fluxo 4 L/min e temperatura entre 25 e 28°C. Após a aplicação, a amostra é peneirada e deixada em repouso durante 10 minutos sob exaustão. E posteriormente, colocada em recipientes e estufa à 35°C por 24 horas.

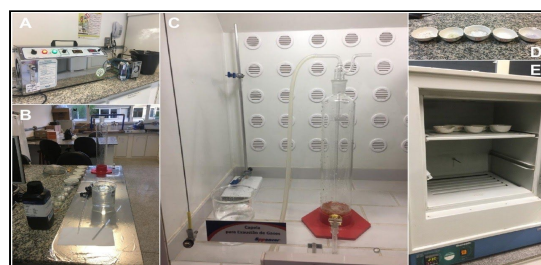


Figura 3. Método Ozônio: Gerador de ozônio (A); Bancada de experimento (B); Amostra

mergulhada em ozônio (C); Amostra peneirada em repouso (D) e Amostra em estufa (E).

Uma alta dose de ozônio foi aplicada para a garantia de oxidação de matéria orgânica presente juntos aos microplásticos. Para se obter uma concentração total de ozônio de aproximadamente 88 mg/L, foram necessários vários testes de iodometria, na qual o ozonizador apresentou uma concentração de 12 mg/L no tempo de 7 minutos.

Peróxido de Hidrogênio/Ozônio

Em um recipiente contendo 1 Litro de água destilada e 10 gramas de cada microplástico, é adicionado 2 mL de peróxido de hidrogênio a 30% à amostra. A amostra então fica em repouso à temperatura ambiente por 10 minutos e executa-se então o mesmo procedimento da seção anterior (Ozônio).



Figura 4. Método Peróxido de Hidrogênio/Ozônio: Amostras de microplásticos (A); Amostras peneiradas em repouso (B); Amostra em estufa (C) e Amostra mergulhada em ozônio (D).

Ultravioleta

Nesse método, uma lâmpada que emite radiação UVA modelo (*Philips, BLBF8T5, 8 W*) seria aplicada dentro de um recipiente com camisa de pirex e comprimento de onda de 365 nm, contendo aproximadamente 1 Litro de água destilada e 10 gramas de cada microplástico. A lâmpada UV seria alojada em tubos de borosilicato impedindo o contato direto com a amostra. Nos

métodos Ultravioleta/Peróxido de Hidrogênio o tempo de exposição seria de aproximadamente 7 min para padronização do experimento. Seria adicionado ao recipiente 2 mL de peróxido de hidrogênio a 30%. A amostra então seria peneirada e ficaria em repouso à temperatura ambiente por 10 minutos, logo após seria colocada em estufa à 35°C por 24 horas. Na mistura dos métodos $O_3/UV/H_2O_2$, seria repetido todos os métodos simultaneamente. As amostras seriam guardadas em recipientes e identificadas pelos métodos e então submetidas a exame em microscópio óptico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Consequências da Pandemia neste estudo

Devido a pandemia do COVID-19, as análises foram interrompidas e os resultados da pesquisa foram comprometidos. Pretendia-se utilizar os laboratórios da universidade para realizar as análises de difratometria de raios X (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Microscópio Óptico. Entretanto, as atividades acadêmicas e laboratoriais foram suspensas temporariamente até que sejam retomadas aos poucos. Apenas pesquisas relacionadas a COVID-19 podem utilizar esses laboratórios, outras pesquisas apenas sobre aprovação de solicitação e como essas análises não se enquadram nessas demandas, estão inutilizáveis. Dessa forma, o acesso aos equipamentos e análises foi negado até que se tenha um posicionamento da universidade.

Microscopia Óptica

Dentre todas as análises pretendidas, apenas a Microscopia Óptica seria possível realizar sob autorização, contudo a autorização foi negada e os

métodos que envolviam o ultravioleta e a análise com microscópio foram interrompidos comprometendo a última

CONCLUSÕES

Embora a pesquisa tenha apresentado limitações em decorrência da pandemia, estudos apontam a eficácia da etapa ácida para remoção de toda matéria orgânica. No estudo de Hidayaturrahman (2019), os resultados mostraram que o tratamento de água associado ao ozônio para remoção de matéria orgânica foi extremamente significativo, obtendo um total de remoção de aproximadamente 98%. Nesse estudo, a etapa ácida é utilizada para remoção de matéria orgânica, deixando a amostra “limpa” apenas com os microplásticos para análise. Além disso, os POA's utilizados para a degradação dos microplásticos nessa pesquisa, se mostraram muito eficientes como métodos para a diminuição destes em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

Outro estudo de Mao et al, (2020) mostra a eficiência do UV no envelhecimento do microplástico Poliestireno (PS) sob diferentes condições e a adsorção de metais pesados pelo microplástico. Os resultados apontaram mudanças significativas nas características do (PS) quando submetido a radiação UV, fornecendo uma base teórica para a avaliação do comportamento ambiental e do risco ecológico quando microplásticos e metais pesados coexistem. No estudo é utilizado para análise a combinação de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os artigos mencionados são apenas demonstrativos da eficiência da etapa ácida para oxidação do material orgânico, facilitando a análise da amostra. Apesar desta pesquisa não ter obtido êxito em avaliar outras características dos

parte experimental e os resultados da pesquisa.

microplásticos, estudos apontam que possivelmente esses procedimentos oxidariam os microplásticos e que há possibilidade dos POAs se apresentarem como alternativa à oxidação ácida no método de análise proposto (MASURA et al., 2015).

Apesar da pandemia, o projeto teve um impacto positivo, proporcionando experiências científicas e conhecimentos referentes à reciclagem que foram consolidados.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

À empresa de reciclagem CBJ RECICLAGEM, pelo fornecimento das amostras e visita técnica.

Ao doutorando Tiago Gomes de Aragão Belé e o orientador Renato Falcão Dantas, por toda ajuda e apoio nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO, Camila Dourado Alves. Microplásticos na Plataforma Continental do Ceará: Desembocaduras dos rios Cocó e Ceará. 2018.

CAIXETA, Danila Soares; CAIXETA, Frederico César; MENEZES FILHO, Frederico Carlos Martins de. Nano e Microplásticos nos Ecossistemas: Impactos Ambientais e efeitos sobre os organismos. 2018.

CONNORS, K. A.; DYER, S. D.; BELANGER, S. E. Advancing the quality

of environmental microplastic research. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 36, n. 7, p. 1697–1703, 2017.

HIDAYATURRAHMAN, H., & Lee, T.-G. (2019). A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 696–702.

JULIE MASURA, JOEL BAKER, GREGORY FOSTER, COURTNEY ARTHUR. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. 2015.

MAO, R., Lang, M., Yu, X., Wu, R., Yang, X., & Guo, X. (2020). Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 122515.

OLIVATTO, Glaucia Peregrina. Estudo sobre microplásticos em águas superficiais na porção oeste da baía de Guanabara. 2017. 155f. Tese de Doutorado em química – PUC-Rio, Rio de Janeiro, 21 de fevereiro de 2017.

SILVA, S. B.; Luvielmo, M. M.; Geyer, M. C.; Prá, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. *Ciências Agrárias*, v.32, p.659-682, 2011.

SUTTON, Rebecca; A. MASON, Sherri; STANEK, Shavonne K; WILLIS-NORTON, Ellen; WREN, Ian F; BOX, Carolynn. Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*. California, p. 230-235. 15 ago. 2016.

SHAH, N.S.; KHAN, J.A.; SAYED, M.; KHAN, Z.u.; RIZWAN, A.D.; MUHAMMAD, N.; BOCZKAJ, G.; MURTAZA, B.; IMRAN, M.; KHAN, H.M; ZAMAN, G.. Solar light driven degradation of norfloxacin using as-synthesized Bi³⁺ and Fe²⁺ co-doped ZnO with the addition of HSO₅⁻: Toxicities and degradation pathways investigation. *Chemical Engineering Journal*. 351, 841-855. 2018.

ZHANG, Z., & CHEN, Y. (2019). Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. *Chemical Engineering Journal*, 122955.

ZHU D., Bi Q.F., Xiang Q., Chen Q.L., Christie P., Ke X., Wu L.H., Zhu Y.G. Trophic predator prey relationships promote transport of microplastics compared with the single *Hypoaspis aculeifer* and *Folsomia candida*, *Environ. Pollut.* 235 (2018) 150e154.