Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

DIEGO APARECIDO SILVA DE BRITO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EM ÁGUA E EFLUENTE SECUNDÁRIO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO POR PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO

CAMPO GRANDE - MS

2022

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia
Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais

DIEGO APARECIDO SILVA DE BRITO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EM ÁGUA E EFLUENTE SECUNDÁRIO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO POR PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, área de concentração: *Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.*

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Aprovada em: 30 de junho de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Presidente

Profª. Drª. Maria Lúcia Ribeiro
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS)

Profª. Drª. Marjolly Priscilla Bais Shinzato
Universidade Anhanguera Uniderp

CAMPO GRANDE - MS
2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, e por permitir que eu ultrapassasse todos os obstáculos encontrados durante esses anos de estudo;

À minha família, em especial minha mãe Marly, meu padrasto Rodolfo, minha esposa Rosi e meu filho Rafael, que em todos os momentos de dificuldade me apoiaram, entenderam minha ausência quando necessário e foram os principais incentivadores na minha busca por conhecimento;

Aos meus amigos Bruno, Priscila, Eric e Alex pelo apoio demonstrado durante o tempo em que me dediquei a esse trabalho;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior, pela confiança, correções e ensinamentos que permitiram com que eu concluísse o estudo e também com que me desenvolvesse pessoalmente;

Aos membros da banca, Prof. Dra. Maria Lucia Ribeiro, Prof. Dra. Marjolly Priscilla Bais Shinzato e Dr. Diego Roberto Vieira Guelfi, que disponibilizaram seu tempo para me avaliar e contribuir mais ainda com o desenvolvimento do estudo;

Aos colegas de do grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Avançada (LP6), em especial ao mestrando Antônio Kaique Canatto e as doutorandas Priscila Sabione Cavalheri e Thalita Ferreira Silva por todo tipo de orientação e apoio dirigidos a mim durante esses anos;

Ao Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais (PGTA/FAENG) e ao Instituto de Química (INQUI) pelo suporte e pela infraestrutura que disponibilizaram para realização da pesquisa;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa durante esses anos;

A todos que de alguma forma me apoiaram, muito obrigado.

RESUMO

A presença de microplásticos na água pode provocar diversas doenças nos seres humanos, como inflamações intestinais e câncer. Sua presença também está associada com a redução da eficiência em estações de tratamento de água e esgoto, podendo diminuir a quantidade de sais disponíveis para cada partícula na coagulação, causar colmatação da membrana no processo de filtração e inibir o crescimento de algumas bactérias em biorreatores. Para remediar os impactos causados por esse poluente, pesquisados apontam os processos oxidativos avançados (POAs) como tecnologias promissoras de tratamento. Este estudo, através de um planejamento experimental fatorial para otimização de variáveis significativas no processo oxidativo, se dedicou a utilização da ozonização (O_3 e O_3/H_2O_2), um dos tipos de POA, para degradação do microplástico polietileno (PE). Como resultado, o processo gerou um aumento no carbono orgânico total (COT), passando de 0,830mg/L para 1,871mg/L, um aumento de 125,36%, empregando o processo O_3/H_2O_2 com 100mg/L de H_2O_2 e 52 mg/L de O_3 após 110 minutos. Na análise por Espectroscopia no Infravermelho Transformada por Fourier (FTIR), foi possível observar o grupo carbonila no pico de 1714 cm^{-1}, servindo como principal indicador de mudanças ocorridas pelo processo oxidativo. No Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) também foi possível observar modificações na superfície do microplástico após a ozonização, demonstrando a capacidade de degradação na utilização desse processo oxidativo. Os resultados do FTIR e MEV também apontaram que a utilização do processo O_3/H_2O_2, em comparação com o O_3, promove uma maior alteração na superfície do microplástico, pois promove uma maior concentração de radicais que atacam o polímero.

Palavras-chave: plásticos, ozonização; processos oxidativos avançados

ABSTRACT

The presence of microplastics in water can cause several diseases in humans, such as intestinal inflammation and cancer. Its presence is also associated with reduced efficiency in water and wastewater treatment plants, which can decrease the amount of salts available for each particle in coagulation, cause membrane clogging in the filtration process and inhibit the growth of some bacteria in bioreactors. To remedy the impacts caused by this pollutant, researchers point to advanced oxidative processes (AOPs) as promising treatment technologies. This study, through a factorial experimental design to optimize significant variables in the oxidative process, was dedicated to the use of ozonation (O_3 and O_3/H_2O_2), one of the types of AOP, for the degradation of polyethylene microplastic (PE). As a result, the process generated an increase in total organic carbon (TOC), from 0.830mg/L to 1.871mg/L, an increase of 125.36%, using the O3/H2O2 process with 100mg/L of H2O2 and 52 mg/L O3 after 110 minutes. In the Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis, it was possible to observe the carbonyl group at the peak of 1714 cm-1, serving as the main indicator of changes occurred by the oxidative process. In the Scanning Electron Microscopy (SEM) it was also possible to observe changes in the surface of the microplastic after ozonation, demonstrating the degradation capacity in the use of this oxidative process. The FTIR and SEM results also indicate that the use of the O3/H2O2 process, compared to O3, promotes greater importance on the surface of the microplastic, as it promotes a greater concentration of radicals that attack the polymer.

Keywords: plastics; ozonation; advanced oxidation processes

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS VII
LISTA DE FIGURAS VIII
LISTA DE TABELAS X
1. INTRODUÇÃO 11
2. OBJETIVOS 15
2.1. Objetivo Geral 15
2.2. Objetivos Específicos 15
3. REFERENCIAL TEÓRICO 16
3.1. Microplásticos 16
3.1.1. Origem 17
3.1.2. Tamanho 18
3.1.3. Forma 18
3.1.4. Composição Química 18
3.1.5. Polietileno (PE) 19
3.1.6. Microplásticos em Ambiente Aquático 19
3.1.7. Impacto dos Microplásticos nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) 20
3.1.8. Impacto dos Microplásticos à Saúde Humana 21
3.1.9. Técnicas para Remediação dos Microplásticos 22
3.2. Processos Oxidativos Avançados 23
3.2.1. Ozonização (O_3 e O_3/H_2O_2) 24
3.2.2. Custos e Eficiência Energética da Ozonização 26
3.2.3. Estudos sobre a utilização de Ozonização em Microplásticos 26
3.3. Planejamento Experimental 27
3.3.1. Planejamento Fatorial 28
4. MATERIAL E MÉTODOS 31
4.1. Matriz e preparo das amostras 31
4.2. Reagentes 33
4.3. Planejamento Experimental 33
4.4. Degradação 34
4.5. Métodos e Procedimentos de Análise 36

4.5.1. Carbono Orgânico Total (COT) 36
4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). 37
4.5.3. Microscópio Eletrônico de Varredura 37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 39
5.1. Planejamento Fatorial 39
5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 44
5.3. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 46
6. CONCLUSÕES 54
REFERÊNCIAS 56

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

EE/O - Energia Elétrica por Ordem

ETAs - Estações de Tratamento de Água

ETEs - Estações de Tratamento de Esgoto

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HO• - Radicais Hidroxilas

HO_2• - Radicais Hidroperoxila

H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio

kWh - Quilowatts-hora

O_3 - Ozônio

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MPs - Microplásticos

MSR - Metodologia de Superfície de Resposta

PE - Polietileno

PET - Polietileno Tereftalato

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PU - Poliuretano

PVC - Policloroeteno

POAs - Processos Oxidativos Avançados

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações sobre Microplásticos (MPs) de 2017 a 2021 16

Figura 2. Classificação de Microplásticos quanto a sua origem. 17

Figura 3. Número de publicações sobre os processos oxidativos avançados (POAs) de 2017 a 2021. 24

Figura 4. Planejamento experimental 2^2 com e sem ponto central 29

Figura 5. Localização ETE Los Angeles. Coordenadas Geográficas: Latitude: 20º33'27" S | Longitude: 54º39'24" W 31

Figura 6. Efluente Coletado na Estação de Tratamento de Esgoto Los Angeles. 32

Figura 7. Filtro de Seringa 22µm 33

Figura 8. Fluxograma de análises para a degradação de microplásticos em água deionizada e em efluente secundário. 34

Figura 9. Representação do processo de degradação utilizando reator de ozônio 35

Figura 10. FTIR Spectrometer PerkinElmer Frontier 37

Figura 11. Sputter Desk III Denton Vaccum 38

Figura 12. MEV JSM-6380LV JEOL 38

Figura 13. Gráfico de Pareto: Apresenta as variáveis mais relevantes no processo 41

Figura 14. Gráfico de superfície de resposta 3D com as variáveis peróxido de hidrogênio e ozônio 42

Figura 15. Gráfico de superfície de resposta com as variáveis peróxido de hidrogênio e ozônio. 43

Figura 16. Gráfico de Valores Observados x Valores Previstos 44

Figura 17. Espectros no infravermelho do polietileno antes e depois das reações em água deionizada e efluente, como foco na representação do grupo carbonila no pico 1714 cm^{-1} 45

Figura 18. Bloco de imagens comparativas entre os microplásticos antes e após o processo de ozonização. 47

Figura 19. Imagem de MEV de microplástico antes do processo oxidativo (X30). 48

Figura 20. Imagem de MEV de microplástico antes do processo oxidativo (X200). 48

Figura 21. Imagem de MEV de microplástico antes do processo oxidativo (X2000). 49

Figura 22. Imagem de MEV de microplástico após ozonização apenas com O3=52mg/L (X30) 49

Figura 23. Imagem de MEV de microplástico após ozonização apenas com O3=52mg/L (X200). 50

Figura 24. Imagem de MEV de microplástico após ozonização apenas com O3=52mg/L (X2000). 50

Figura 25. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X30) 51

Figura 26. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X200) 51

Figura 27. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X2000).....52

Figura 28. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido em efluente secundário (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X30).....52

Figura 29. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido em efluente secundário (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X200). 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos microplásticos quanto ao tamanho.....18

Tabela 2. Características físico-químicas do polietileno (PE). 19

Tabela 3. Métodos de remediação para microplásticos. 22

Tabela 4. Planejamento fatorial para diferentes números de variáveis. 28

Tabela 5. Características Físico-Químicas do Efluente Coletado na Estação de Tratamento de Esgoto Los Angeles.....32

Tabela 6. Experimentos Exploratórios para avaliar a influência do O3, H2O2 e pH. 39

Tabela 7. Variáveis e seus níveis testados no Planejamento Experimental. 39

Tabela 8. Planejamento Experimental. 40

Tabela 9. Resultados do Planejamento Experimental Fatorial. 40

Tabela 10. Análise ANOVA. 41

1. INTRODUÇÃO

O plástico é um material que pode proporcionar enormes benefícios sociais e tem ampla gama de aplicações no campo industrial e agrícola devido ao seu baixo custo, massa leve e alta durabilidade (CHAE; AN, 2018). Pela sua alta usabilidade na indústria, o volume de produção global de plástico atingiu cerca de 359 milhões de toneladas em 2018 (PLASTICSEUROPE, 2019). Dessa quantidade, aproximadamente 13 milhões de toneladas são despejadas em oceanos, rios e lagos todo ano e espera-se que, em 2025, essa quantidade acumulada chegue a 250 milhões de toneladas caso não se tome nenhuma providência, fazendo com que a Organização das Nações Unidas (ONU), declarasse o período de 2021 a 2030 como a Década da Ciência Oceânica para o Desenvolvimento Sustentável (JAMBECK *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2020; UNESCO, 2021).

A grande produção de plásticos, aliada ao fato de seu processo de degradação natural ser muito lento, vem atraindo a atenção de diversos estudos nos últimos anos. Um desses estudos foi do ecologista marinho Richard Thompson, que relatou a distribuição de microplásticos no oceano pela primeira vez (LAW; THOMPSON, 2014). Os microplásticos são detritos plásticos, partículas ou filmes finos com diâmetro inferior a 5 mm, que podem ser classificados quanto à origem em primários e secundários. Os primários são provenientes de produtos industriais de partículas plásticas lançadas no oceano por meio de rios e estações de tratamento de esgoto e os secundários são pequenos fragmentos formados gradualmente pela decomposição de resíduos plásticos no meio ambiente (THOMPSON *et al.*, 2004).

A preocupação com a contaminação de microplásticos no meio ambiente vem crescendo significativamente com o passar dos anos, visto que, pelo seu tamanho são facilmente ingeridos através de água e alimentos, podendo contaminar animais e os seres humanos (PRATA, 2018; REVEL; CHÂTEL; MOUNEYRAC, 2018). Nos animais, quanto o trato intestinal está repleto, seja de alimentos ou outras substâncias, como os microplásticos, ocorre a ativação de vias neuroendócrinas que transmitem ao animal a sensação de saciedade, deixando assim de buscar alimentos resultando em inanição e morte (LAIST, 1997).

Nos seres humanos, a presença de microplásticos, através de fenômenos de adsorção de poluentes, está associada ao aumento de risco do câncer por exemplo. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos cancerígenos são exemplos de poluentes que são adsorvidos pelos microplásticos e, através da contaminação de frutos do mar, podem acarretar na contaminação

do homem através da alimentação (SHARMA; ELANGICKAL; MANKAR; KRUPADAM, 2020). Essa contaminação também pode afetar o sistema digestivo de seres vivos, estudos indicam que altas concentrações de polietileno (PE) interromperam o microbioma e induziram inflamação intestinal em camundongos, como mostrado pelo aumento de IL-1α, citocina responsável pelo aumento de inflamação intestinal (LI *et al.*, 2020).

Os efeitos do microplástico no microbioma intestinal de mamíferos, como mudanças na diversidade do microbioma, aumento de bactérias potencialmente patogênicas, diminuição de bactérias intestinais comensais e disfunção metabólica resultante, assemelham-se a sintomas comuns em doenças humanas crônicas, como diabetes, obesidade, ou doença hepática crônica (WEISS; HENNET, 2017).

Ainda em relação a preocupação com a saúde humana decorrente da contaminação pelos microplásticos, um estudo de ocorrência de plásticos no corpo humano foi dirigido com doadores de sangue e, pela primeira vez, foram detectados vários tipos de polímeros na corrente sanguínea. O polímero com maior grau de detecção foi o polietileno, um dos tipos de plástico com maior volume de produção. Ainda se sabe pouco sobre a influência à saúde decorrente do transporte de microplásticos no sangue, no entanto, como a presença de plásticos no intestino já está associada a algumas doenças, essa informação se torna ainda mais alarmante (LESLIE *et al.*, 2022).

Como forma de reduzir os impactos a saúde causados pelos microplásticos é necessário que métodos de controle e degradação sejam descobertos para reduzir os danos à saúde causados pela contaminação com estes poluentes. Como os métodos de pesquisa relacionados existentes envolvem diferentes cepas biológicas, condições experimentais e reagentes, seus custos e eficiência de degradação também são diferentes. Basicamente, os métodos de degradação de microplásticos podem ser classificados em três categorias: métodos de degradação física, química e biológica (XI *et al.*, 2022).

Dentre esses métodos, temos a utilização do método químico de processos oxidativos avançados (POAs). Esta forma de tratamento se baseia na geração de radicais livres que possuem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes como pesticidas, corantes, plastificantes, microcistina e metais tóxicos (PAULA FLORIANO SANTOS *et al.*, 2022; DA ROSA *et al.*, 2019; KHAN *et al.*, 2019; GOZZI *et al.*, 2017).

Os POAs são baseados no uso de espécies radicais livres altamente ativos levando a degradação e mineralização dos poluentes orgânicos. Entre eles, radicais hidroxila, que podem

ser gerados quimicamente, aplicando um potencial elétrico ou mesmo induzidos pela luz. Assim, os POAs devem ser classificados de acordo com os métodos de geração de fase reativa ou de hidroxila (ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019).

Dentre a diversidade de processos oxidativos existentes, a ozonização e a ozonização com adição de peróxido de hidrogênio foram os escolhidos para esse estudo. A ozonização vem sendo utilizada em diversos países, em 2015 havia mais de 3.000 estações de tratamento de água potável equipadas com desinfecção por ozônio (THOMPSON; DRAGO, 2015). Para tratamento de esgoto, estudos indicam que a ozonização, utilizada como tratamento terciário, pode remover aproximadamente 90% dos microplásticos resistentes as etapas de tratamento anteriores (tratamento primário e secundário), mostrando eficiência maior que o processo de filtração rápida de areia e por disco de membrana, por exemplo, tornando-se dessa maneira, uma tecnologia promissora da remoção desse tipo de poluente (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

Os processos baseados em ozônio (O_3) são considerados poderosos agentes oxidantes capazes de reagirem com substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no meio líquido, além disso, não são considerados fontes capazes de gerar poluição a partir de sua degradação (OPPENLANDER, 2003). Um aspecto limitante desse processo é que apesar de ele possuir forte desempenho de oxidação, ele tem baixo desempenho no processo de mineralização, tendo em vista que o processo degrada os compostos orgânicos originais em ácidos carboxílicos de cadeia curta, mas não completamente em água e gás carbônico, assim, podendo gerar substâncias mais tóxicas do que o composto a ser degradado (ANTONIO DA SILVA *et al.*, 2021).

Uma estratégia adotada para melhorar esse processo é a adição de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para acelerar a decomposição e aumentar a produção de radicais hidroxilas ($HO^{\bullet}$) não seletivos (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012). O O_3 é rapidamente decomposto na presença de H_2O_2, e os poluentes sensíveis às reações com radicais ($HO^{\bullet}$) podem ser degradados no sistema O_3/H_2O_2 de forma mais eficaz (IKEHATA; LI, 2018).

Normalmente, a melhor condição de um experimento, em relação às suas variáveis, é encontrada testando um fator de cada vez, no entanto, isso pode gerar resultados imprecisos, haja visto que as interações entre as variáveis não são consideradas. Esse aspecto pode ser corrigido pelo emprego do planejamento experimental, que consiste num método estatístico que reduz o número de experimentos repetitivos e determina as variáveis ou fatores que influenciam

significativamente na eficiência do processo (MUGURUMA *et al.*, 2022; ANTONIO DA SILVA *et al.*, 2018; DE MELO DA SILVA *et al.*, 2018).

Assim, este estudo teve como objetivo principal avaliar se o processo de ozonização com e sem adição de peróxido de hidrogênio, é eficiente na degradação de microplásticos, empregando o planejamento experimental de variáveis no processo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar se a ozonólise é eficiente na degradação de microplástico.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar se a concentração de ozônio, peróxido de hidrogênio, pH e tempo de reação afetam a eficiência do processo através da elaboração de um planejamento experimental;

- Avaliar se os processos de O_3 e O_3/H_2O_2 promovem a degradação de microplásticos através da análise de carbono orgânico dissolvido;

- Avaliar se os processos de O_3 e O_3/H_2O_2 promovem a degradação de microplástico analisando os grupos funcionais utilizando a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);

- Avaliar se os processos de O_3 e O_3/H_2O_2 promovem a degradação de microplástico através da análise superficial do polímero pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Microplásticos

Os microplásticos podem ser definidos como plásticos que tenham tamanho menor que 5,0 mm (LEBRETON *et al.*, 2018). Apesar de ainda não haver um sistema de classificação comum quanto as suas características, o tamanho, a forma e a composição química foram padronizadas de modo a guiar diversos estudos pelo mesmo caminho (METZ; KOCH; LENZ, 2020). Além destas características citadas, a classificação quanto a origem também é muito utilizada.

Devido ao grande volume de plásticos produzidos anualmente, podemos encontrar microplásticos presentes e distribuídos em todos os ambientes. Diversos estudos vêm documentando a presença de microplásticos na água (IRFAN; QADIR; MUMTAZ; AHMAD, 2020; STRADY *et al.*, 2021; TSERING *et al.*, 2021), no solo (ZHANG; LIU, 2018; CORRADINI *et al.*, 2019; RAFIQUE; IRFAN; MUMTAZ; QADIR, 2020) e no ar (ALLEN *et al.*, 2019; KLEIN; FISCHER, 2019; LIU *et al.* 2019).

A Figura 1 apresenta o crescimento exponencial de publicações referentes a microplásticos, ressaltando a relevância do tema no mundo científico.

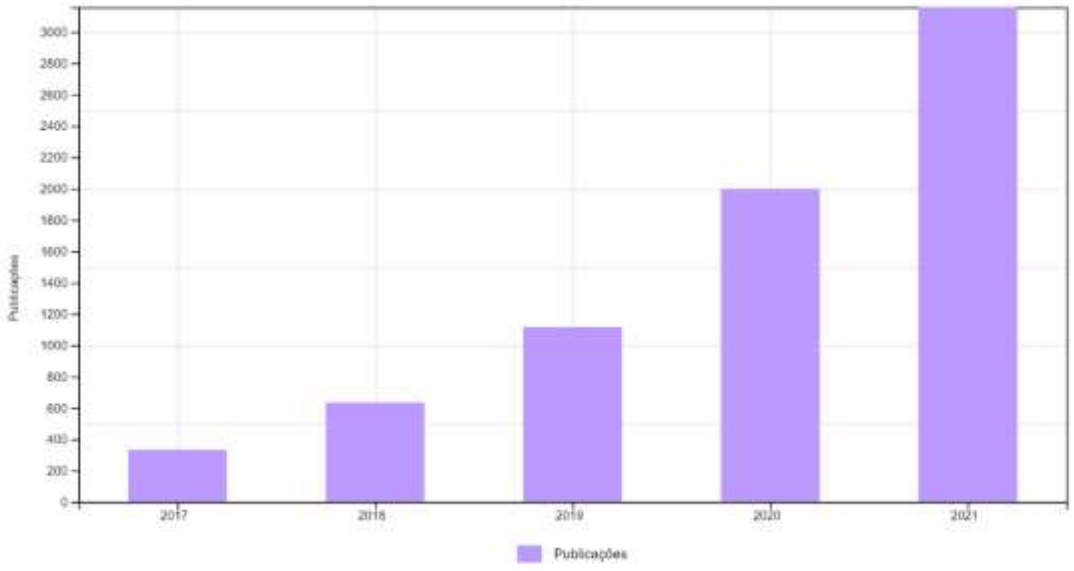


Figura 1. Número de publicações sobre Microplásticos (MPs) de 2017 a 2021. Fonte: Web of Science, palavra-chave: microplastics. (Data da pesquisa: 29/05/2022)

Fortin, Song e Burbage (2019) consideram que uma preocupação com a existência de microplásticos no ambiente aquático referem-se à ingestão direta dessas partículas por organismos vivos, desde larvas a bivalves (classe de moluscos que possuem uma concha formada por duas valvas), crustáceos e peixes. Esses alimentos podem facilitar a transferência de microplásticos para as cadeias alimentares. Além disso, os materiais plásticos atuam como fonte de poluição química, devido aos aditivos utilizados no processo de fabricação e o fato de atrair a poluição contínua que existe no meio ambiente, criando assim um importante vetor de poluição química (FORTIN; SONG; BURBAGE, 2019).

3.1.1. Origem

Quanto a origem, existem duas formas de classificação: primária e secundária. Os microplásticos de origem primária são aqueles fabricados para aplicações industriais e que tem tamanhos microscópicos (COLE; LINDEQUE; HALSBAND; GALLOWAY, 2011). Exemplos destes podem ser plásticos utilizados em produtos de limpeza facial, esfoliantes e pelotas de resina.

Já os de origem secundária são plásticos maiores que, através de fatores como radiação ultravioleta e abrasão física, se tornam microplásticos (COLE; LINDEQUE; HALSBAND; GALLOWAY, 2011). Partículas de pneus, partículas de garrafas, sacolas ou redes de pesca são exemplos encontrados no meio ambiente.

Figura 2. Classificação de Microplásticos quanto a sua origem. Fonte: (SHARMA *et al*., 2020)

3.1.2. Tamanho

O tamanho dos microplásticos é divido em seis categorias, começando com partículas menores que 5,0 mm até partículas menores que 6,3 μm (METZ; KOCH; LENZ, 2020). A Tabela 1 apresenta a faixa de distinção de todas as categorias.

Tabela 1. Classificação dos microplásticos quanto ao tamanho.

Categorias	Tamanho
1	5 mm > x ≥ 630 μm
2	630 μm > x ≥ 200 μm
3	200 μm > x ≥ 63 μm
4	63 μm > x ≥ 20 μm
5	20 μm > x ≥ 6.3 μm
6	x < 6.3 μm

Fonte: (METZ; KOCH; LENZ, 2020)

3.1.3. Forma

Metz, Koch e Lenz (2020) sugerem que a distinção de microplásticos baseadas na sua forma são realizadas através de suas dimensões, podendo ser unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D). Cada uma dessas dimensões recebe um nome para sua classificação, sendo o grupo unidimensional chamado de fibra, os bidimensionais chamados de folhas e os tridimensionais são as pelotas ou fragmentos (METZ; KOCH; LENZ, 2020).

3.1.4. Composição Química

Os tipos de plásticos com maiores taxas de produção são o polietileno (PE), polipropileno (PP), policloroeteno (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PU) e polietileno tereftalato (PET) (EUROPE, 2016). Estes, por sua vez, também são os tipos mais encontrados em estudos de distribuição de microplásticos (HIDALGO-RUZ; GUTOW; THOMPSON; THIEL, 2012). As duas técnicas mais utilizadas para identificação desses polímeros são a

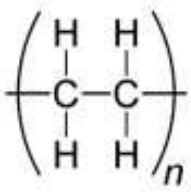
espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (LÖDER; GERDTS, 2015; WESCH *et al.*, 2016) e a espectroscopia Raman (LENZ *et al.*, 2015; LÖDER; GERDTS, 2015).

Essa distinção por apenas o tipo de polímero vem sendo amplamente utilizada, no entanto, se o foco do estudo for a avaliação do impacto ecológico dos microplásticos, a identificação de aditivos químicos através de métodos termoquímicos pode trazer melhores resultados. Isso se deve ao fato de que, diferentes organismos vão responder de maneira diferente para cada elemento químico que forma o poluente (METZ; KOCH; LENZ, 2020).

3.1.5. Polietileno (PE)

O polietileno (PE), polímero mais encontrado na corrente sanguínea do corpo humano, o qual suas características estão representadas na Tabela 2 é um polímero comum usado em uma variedade de aplicações de consumo, desde recipientes para bebidas até sacos de lixo. Seu nome se origina do monômero eteno usado para criar o polímero. Pode ser produzido por polimerização radicalar, polimerização aniônica e polimerização catiônica, cada um desses métodos resulta em um tipo diferente de polietileno. A característica LogP está relacionada com a capacidade do composto ser dissolvido em gordura (KOERNER; KOERNER, 2018).

Tabela 2. Características físico-químicas do polietileno (PE).

Polietileno (PE)	**Características Físico-Químicas**	
	Fórmula química	$(C_2H4)_n$
	Diâmetro	600 μm
	LogP	1,03
	Densidade (25 ºC)	0,96 q/mL (2,5 g/L)
	Ponto de fusão	111ºC

3.1.6. Microplásticos em Ambiente Aquático

De acordo com um relatório da IUCN (International Union for Conservation of Nature) de 2017, os microplásticos contribuem para 30% da Grande Mancha de Lixo do Pacífico, poluindo ainda mais os oceanos do mundo. Em muitos países desenvolvidos, estes são a maior

fonte de poluição por plásticos marinhos do que os maiores pedaços visíveis de lixo marinho (BOUCHER; FRIOT, 2017).

A contaminação por microplásticos em ambientes aquáticos é aumentada decorrente de condições climáticas, como alta intensidade de precipitação, ventos e inundações, entre outros (FISCHER *et al.*, 2016). A grande preocupação com a contaminação desse meio é que a ingestão de água e alimentos provenientes da água são a principal fonte de contaminação para os seres humanos (RAHMAN *et al.*, 2021).

Apesar de grande parte dos microplásticos que chegam nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) serem removidos, estas ainda são as principais fonte de liberação do poluente. Isso acontece devido ao enorme volume contínuo de efluente lançado pelos sistemas convencionais de tratamento (BRETAS ALVIM; MENDOZA-ROCA; BES-PIÁ, 2020). Desse modo, o papel das ETEs na distribuição de microplásticos vem sendo fonte de diversos estudos. (AKARSU *et al.*, 2020; GIES *et al.*, 2018; MINTENING *et al.*, 2017).

Estima-se que uma quantidade de $6{,}5x10^7$ partículas de microplásticos são liberadas por dia por uma ETE em concentrações de até $9x10^3$ partículas de microplástico por litro de efluente (MINTENING *et al.*, 2017; MURPHY *et al.*, 2016). Um estudo realizado em uma ETE em Cartagena, na Espanha, relatou que o polietileno foi o polímero com maior quantidade registrada no efluente final (BAYO; OLMOS; LÓPEZ-CASTELLANOS, 2021).

3.1.7. Impacto dos Microplásticos nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs)

Em processos de tratamento de água e esgoto, as interações com os microplásticos podem ser diferentes devido à qualidade da água e ao tipo de unidades de tratamento. A baixa qualidade das águas residuais pode modificar as interações que ocorrem no processo de tratamento devido à presença de outros contaminantes e diminuir a eficiência do processo geral (ENFRIN; DUMÉE; LEE, 2019).

No processo de coagulação, os microplásticos interagem com os sais de alumínio e sulfato férrico, bem como contaminantes presentes na água e, assim, consequentemente, diminuem a quantidade de sais disponíveis para cada partícula. Desse modo, a presença dessas pequenas partículas no efluente, aumenta a quantidade de sais necessária para induzir a coagulação e floculação de contaminantes devido à reação competitiva (ZHANG; CHEN, 2020).

Na filtração, devido às propriedades superficiais dos microplásticos, a incrustação da membrana também pode ser causada por bloqueio ou formação de torta de filtro. A incrustação resulta em aumento da pressão transmembrana, o que, por sua vez, requer um tempo de filtração mais longo e leva a um maior consumo de energia (MA *et al.*, 2019). Na desinfecção, os microplásticos podem ser usados como substratos protetores para bactérias, criando uma resistência ao tratamento (BRANDT; JOHNSON; ELPHINSTON; RATNAYAKA, 2016).

A presença de microplásticos no efluente também afeta biorreatores de lodo ativado e o tratamento do lodo, subsequente. Eles podem inibir o crescimento de algumas bactérias e também inibir a digestão bacteriana do lodo ao lixiviar componentes perigosos, como, por exemplo, o Bisfenol A (WEI *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2018).

3.1.8. Impacto dos Microplásticos à Saúde Humana

A contaminação por microplásticos em seres humanos ocorre principalmente pela ingestão (RAHMAN *et al.*, 2021; GALLOWAY, 2015). Estudos indicam que ingerimos anualmente cerca de 39.000 a 90.000 partículas de microplásticos por ano. Essa contaminação ocorre através da ingestão direta de líquidos ou pela ingestão indireta, que acontece através de consumo de organismos aquáticos como bivalves, crustáceos e peixes, bem como o próprio sal (RAHMAN *et al.*, 2021; COX *et al*., 2019).

A inalação é outra via provável de exposição humana ao microplástico. Os microplásticos estão disponíveis na atmosfera e podem entrar no corpo humano com o ar, o que tem potenciais implicações negativas para o sistema pulmonar (GASPERI *et al.*, 2018). A inalação ocorre a partir de roupas, materiais de construção, incineração de resíduos, aterros sanitários e abrasões de produtos plásticos. Como os pulmões humanos têm uma grande área de superfície com tecido muito fino (1 μm), os microplásticos podem se misturar no sangue e se distribuir por todo o corpo humano (LEHNER *et al.*, 2019).

A terceira via de exposição de microplásticos é através do contato dérmico direto com têxteis, poeira interna ou produtos de higiene pessoal. Por exemplo, os microplásticos podem entrar na pele esfregando ou lavando com produtos de higiene pessoal e cosméticos (REVEL; CHÂTEL; MOUNEYRAC, 2018).

Em geral, acredita-se que os microplásticos afetam a saúde humana em função de suas propriedades, como composição química, tamanho, forma e carga superficial (VETHAAK;

LEGLER, 2021). Como os microplásticos podem estar presentes no meio ambiente por tanto tempo, os seres humanos podem ter exposição prolongada a essas partículas, possivelmente causando os seguintes problemas: estresse oxidativo e citotoxicidade, alteração do metabolismo/equilíbrio energético, interrupção da função imunológica, translocação de microplásticos para tecidos distantes e efeitos indiretos, servindo como vetor para produtos químicos e microrganismos tóxicos (MATTHEWS *et al.*, 2021; RAHMAN *et al.*, 2021).

Além disso, efeitos indiretos também foram relatados recentemente. Metais pesados e compostos orgânicos são adicionados aos plásticos durante a fabricação e, portanto, os microplásticos podem atuar como transportadores liberando esses produtos químicos no corpo humano. Por exemplo, poluentes orgânicos persistentes e metais pesados foram frequentemente encontrados junto com microplásticos (RAHMAN *et al.*, 2021; PRATA *et al.*, 2020).

3.1.9. Técnicas para Remediação dos Microplásticos

Conforme descrito acima, os microplásticos são prejudiciais tanto a saúde humana quanto ao processo de tratamento de água e esgoto, seja em sua forma original ou em combinação com outros contaminantes. Assim, é necessário que haja métodos e tecnologias adequados para sua remoção em ambientes aquáticos e também a promoção do desenvolvimento efetivo de alternativas escaláveis para o tratamento de matrizes aquosas contendo este tipo de poluente.

Basicamente, existem três tipos de métodos para degradação de microplásticos os métodos físicos, químicos e biológicos. A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens de cada método, bem como exemplo de estudos em cada caso.

Tabela 3. Métodos de remediação para microplásticos.

	Exemplos	Vantagens e Desvantagens	Referências
Físico	Pirólise	Vantagens: Operacional simples, baixo custo e tempo de reação curto; Desvantagens: Escopo de aplicação estreita e efeito da degradação não é o ideal	(NI *et al.*, 2020)
	Filtração		(CHEN *et al.*, 2020)
	Adsorção		(TANG *et al.*, 2020)

Químico	Nb_2O_5 camadas atômicas	Vantagens: Além de substâncias químicas, fotocatalisadores podem ser utilizados para atingir o objetivo de degradação e também a mineralização. Desvantagens: Geralmente o custo para implantação do sistema é alto	(JIAO *et al.*, 2020)
	Filmes de nano partículas de TiO_2		(NABI *et al.*, 2020)
	Ozonização		(ZAFAR; PARK; KIM, 2021)
Biológico	Biofiltro	Vantagens: baixo custo operacional, flexibilidade, proteção ambiental, limpeza e relativa segurança. Desvantagens: fatores ambientais são complexos e mutáveis, o que pode levar à incerteza nos dados experimentais.	(LIU; NORD; BESTER; VOLLERTSEN, 2020)
	Lodo Ativado		(LIU *et al.*, 2020)
	Biodegradação		(CHEN *et al.*, 2020)

Em geral, esses métodos são baseados apenas na fase de transferência, sendo necessário um segundo tratamento para degradar ou mineralizar os resíduos de microplásticos presentes na fase sólida. Portanto, entende-se que estes métodos de remoção constituem uma solução parcial para o problema colocado pela ocorrência de contaminantes em meio aquático (RICARDO, *et al.*, 2021). Como os processos oxidativos podem oxidar até mesmo os compostos mais persistentes, este estudo visa a implantação desse tipo de método para a remediação de microplásticos.

3.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados são capazes de degradar e mineralizar poluentes orgânicos, mediante a ação oxidativa de radicais hidroxilas (HO•) formados (BRILLAS, 2014; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Nesses processos, os radicais reativos são produzidos utilizando reagentes químicos ou outras fontes de energia, tendo sua eficiência aumentada com a utilização de um catalisador ou luz ultravioleta (MACHULEK *et al.*, 2013; ORTEGA-LIÉBANA *et al.*, 2012).

A Figura 3 traz o crescimento de estudos envolvendo os POAs, demonstrando sua relevância socioambiental e tecnológica na remoção dos compostos emergentes.

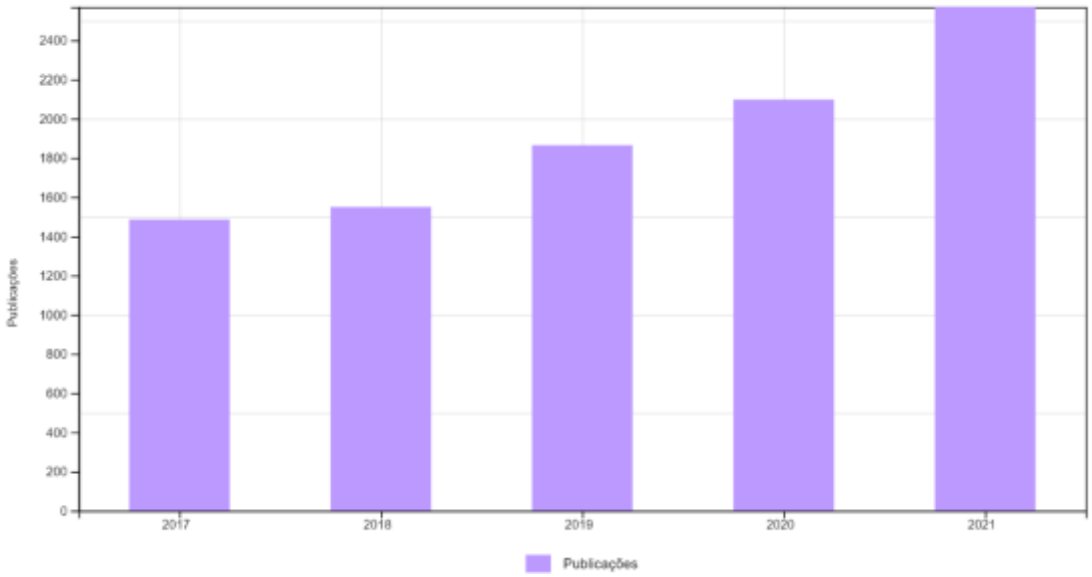


Figura 3. Número de publicações sobre os processos oxidativos avançados (POAs) de 2017 a 2021. Fonte: Web of Science, palavra-chave: advanced oxidation processes (Data da pesquisa: 29/05/2022)

3.2.1. Ozonização (O_3 e O_3/H_2O_2)

A ozonização pode ocorrer de maneira direta ou indireta. No primeiro caso os micropoluentes (MO) são oxidados por ação direta do ozônio (Equação 1). Na maneira indireta, são oxidados pelos radicais hidroxila (HO•), os quais são altamente reativos e não seletivos, gerados pela decomposição do próprio ozônio molecular em condições alcalinas, como mostram as Equações 2 e 3.

$$MO + O_3 \rightarrow MO_{oxidado} \qquad \text{(Equação 1)}$$

$$2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2 + 2H_2O^{\bullet} \qquad \text{(Equação 2)}$$

$$MO + HO^{\bullet} \rightarrow MO_{oxidado} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Algumas reações indiretas comuns dos sistemas de ozônio foram descritas nas equações de 4 a 10 e notou-se que, em condições alcalinas, o íon hidroperóxido HO_2^- reage com outra molécula de O_3 muito mais rápido e gera um radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) que se decompõe em outro radical livre, e as reações em cadeia são propagadas (IKEHATA; LI, 2018)

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+ \qquad \text{(Equação 4)}$$

$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$ (Equação 5)

$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$ (Equação 6)

$O3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet}$ (Equação 7)

$HO_3^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + O_2$ (Equação 8)

$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_4^{\bullet}$ (Equação 9)

$HO_4^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$ (Equação 10)

O ozônio é uma molécula eletrofílica que reage com locais específicos de alta densidade eletrônica, como as ligações insaturadas e anéis aromáticos (como exemplo os presentes nos parabenos), enquanto o radical hidroxila é menos específico, promovendo ataques a variados grupos funcionais orgânicos. Isso pode ser observado pelas constantes cinéticas de reação: a ação direta do ozônio ocorre a constantes na faixa de 10^3 a $10^7 M^{-1}.s^{-1}$, enquanto que as reações promovidas pelos radicais hidroxila possuem constantes mais altas, entre 10^9 a $10^{10} M^{-1}.s^{-1}$ (BUXTON *et al.*, 1988; GOMES *et al.*, 2017).

A ozonização apresenta alguns parâmetros operacionais que devem ser observados com rigor para que alcance bons desempenhos e, um deles, é a concentração do próprio ozônio, que varia muito dependendo das características do poluente a ser oxidado.

Ainda dentro do processo de ozonização, podemos fazer uma combinação com a adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A principal função da adição do composto é acelerar a decomposição do ozônio em espécies altamente reativas e não seletivas, como os radicais hidroxila (HO•), capazes de oxidar os intermediários gerados (MACHULEK *et al.*, 2009; IKEHATA; LI, 2018), ainda que sua ação possa ser prejudicada por reações competitivas (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

Essa adição permite ainda reduzir as doses de ozônio empregadas no processo (ROSTAM; TAGHIZADEH, 2020). A Equação 11 apresenta a reação de transferência eletrônica, entendida como ativação do H_2O_2 pelo O_3 (ANTONIO DA SILVA *et al.*, 2021).

$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + O_2 + HO_2\bullet$ (Equação 11)

3.2.2. Custos e Eficiência Energética da Ozonização

Do ponto de vista das aplicações industriais, um dos fatores mais importantes na comparação da eficiência de um determinado processo de tratamento de água é o custo de tratamento correspondente. A energia elétrica por ordem (EE/O) expressa a energia elétrica em quilowatts-hora (kWh) necessária para degradar um determinado contaminante em uma ordem de grandeza (=90%) em 1m³ de água (BOLTON; BIRCHER; TUMAS; TOLMAN, 1996).

Segundo um estudo de degradação de bisfenol A, atrazina, alacloro e 1,7-α-etinilestradiol, olhando para o ponto de vista da eficiência energética, a não utilização do peróxido de hidrogênio é mais atrativa do que sua utilização. Para o processo de ozonização puro (O_3), os valores variaram de 0,041 a 0,73 kWh/m^{-3}, já para a ozonização com o peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), os valores variaram de 0,15 a 5,96 kWh/m^{-3} (WARDENIER *et al.*, 2019)

Apesar dos POAs apresentarem uma alta eficiência no processo de tratamento de poluentes em geral, os custos que envolvem a implementação do processo, geralmente são altos. Para ozonização, estima-se que é necessário o investimento de 100€ (Euros) por Litro de efluente tratado. Esse valor pode aumentar ainda mais com a variação do pH no processo, chegando a 360€ (Euros) por Litro para um pH ácido de 2,5. O tempo médio de tratamento foi de 10 minutos (MUNTER; TRAPIDO; VERESSININA; GOI, 2006).

3.2.3. Estudos sobre a utilização de Ozonização em Microplásticos

Alguns estudos já combinaram a utilização da ozonização para remediação de microplásticos em meio líquido (LI *et al.*, 2022; TIAN *et al.*, 2022; GOMES DE ARAGÃO BELÉ *et al.*, 2021; ZAFAR; PARK; KIM, 2021; HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019). Em uma dessas pesquisas, a ozonização foi comparada com o processo de cloração no processo de desinfecção de água potável. Em relação ao processo de cloração, a ozonização atingiu uma porcentagem de degradação de poliestireno (PS) de 96,3% e 30% de mineralização após 30 minutos de reação, enquanto a cloração atingiu 4,2% e 3,0% respectivamente. O autor concluiu que a ozonização pode ser utilizada como uma técnica potencial para degradar plásticos em Estações de Tratamento de Água (ETAs) (LI *et al.*, 2022)

Um estudo de biodegradação de microplásticos com utilização da ozonização como pré-tratamento, apontou que a utilização desse processo oxidativo avançado contribuiu para o

aumento da biodegradação subsequente. Dessa maneira, o autor concluiu que tratamentos químicos, como a ozonização, podem ser combinados com tratamentos biológicos para degradação e remediação de locais contaminados por microplásticos (TIAN *et al.*, 2022).

Wang, Lin e Chen (2020) confirmaram que a utilização da ozonização integrada com um filtro de carvão granular aumentaram a eficiência de remoção de microplásticos nas estações de tratamento de água (ETAs) em até 22,2%. Na mesma linha de raciocínio, um estudo comparativo foi desenvolvido em estações de tratamento de esgoto (ETEs) combinando o processo de coagulação com diferentes tecnologias para remoção de microplásticos. Dentre as tecnologias testadas, a combinação de coagulação + ozônio foi a que mais se mostrou efetiva, reduzindo 89,9% dos microplásticos na ETE e rendendo o menor número de microplásticos no efluente final (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

A utilização de O_3 e O_3/H_2O_2 foram fontes de estudo para entender o potencial de adsorção de microplásticos após o tratamento com POAs. O estudo concluiu que por esse tipo de tratamento alterar a superfície dos microplásticos antes do lançamento no meio ambiente, é possível que o potencial de adsorção também mude, chamando a atenção para o desenvolvimento de mais estudos com diversos tipos de contaminantes para entender o potencial de adsorção dos microplásticos pós tratamento (GOMES DE ARAGÃO BELÉ *et al.*, 2021).

Por fim, a modificação da superfície de microplásticos foi estudada utilizando o processo de ozonização em quantidades e tempos diferentes. Essas reações mostraram que o tempo de reação é um fator chave na absorção de ozônio nos microplásticos para alteração de sua superfície, enquanto uma dosagem maior de ozônio pode ser um fator potencial que contribui para acelerar esse processo (ZAFAR; PARK; KIM, 2021).

3.3. Planejamento Experimental

Dentro de um sistema ou na realização de um experimento, diversos fatores ou variáveis podem influenciar na resposta desejada (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Na indústria, por exemplo, é comum a interferência de vários fatores na qualidade do produto, e nesse sentindo, pesquisadores vem estudando diversos modelos matemáticos a fim de criar modelos empíricos que estabeleçam uma relação, a princípio desconhecida ou complexa, entre os fatores e as

respostas de um processo. Um desses é a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), cada vez mais popular e usada em conjunto com as técnicas de otimização (SARAMAGO *et al.*, 2008).

A primeira etapa dessa metodologia é a modelagem, que consiste na realização de experimentos de triagem, com o objetivo de determinar quais variáveis e quais interações entre elas tem influência significativa sobre as diferentes respostas, por meio dos chamados planejamento fatoriais (completos ou fracionários) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Após a triagem das variáveis mais significativas, é possível ajustar uma metodologia e deslocar-se sobre a superfície de resposta ajustada, com o intuito de localizar regiões que satisfaçam as condições de interesse, isto é, regiões ótimas para produzir a resposta desejada (SARAMAGO *et al.*, 2008).

3.3.1. Planejamento Fatorial

No planejamento fatorial são levantadas as influências das variáveis experimentais de interesse e suas interações na resposta desejada, onde k fatores (ou variáveis) são investigados em dois níveis, no mínimo, resultando num delineamento fatorial de 2k experimentos. Comumente, quando se trata de variáveis quantitativas, como a concentração de uma substância, os níveis são nomeados pelos sinais, negativo (-) para o nível mais baixo e positivo (+) para o nível mais alto, entretanto, o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério a nomeação dos sinais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). A Tabela 4 abaixo demonstra os planejamentos fatorais para duas (2^2), três (2^3) e quatro variáveis (2^4).

Tabela 4. Planejamento fatorial para diferentes números de variáveis.

Duas variáveis			**Três variáveis**				**Quatro variáveis**				
N. Exper. (sem p. central)	**Variáveis**		**N. Exper. (sem p. central)**	**Variáveis**			**N. Exper. (sem p. central)**	**Variáveis**			
	x1	**x2**		**x1**	**x2**	**x3**		**x1**	**x2**	**x3**	**x4**
1	−	−	**1**	−	−	−	**1**	−	−	−	−
2	+	−	**2**	+	−	−	**2**	+	−	−	−
3	−	+	**3**	−	+	−	**3**	−	+	−	−
4	+	+	**4**	+	+	−	**4**	+	+	−	−
			5	−	−	+	**5**	−	−	+	−
			6	+	−	+	**6**	+	−	+	−
			7	−	+	+	**7**	−	+	+	−

8	+	+	+	**8**	+	+	+	–
				9	–	–	–	+
				10	+	–	–	+
				11	–	+	–	+
				12	+	+	–	+
				13	–	–	+	+
				14	+	–	+	+
				15	–	+	+	+
				16	+	+	+	+

Um nível zero pode ser incluído no planejamento fatorial (Figura 4), denominado de ponto central, onde são definidos valores médios para todas as variáveis, devendo ser realizado, no mínimo, três ou quatro experimentos centrais pelos seguintes motivos: é minimizado o risco de perder relações não lineares no meio dos e a repetição permite a determinação de intervalos de confiança (OLIVERO; NOCERINO; DEMING, 1995).

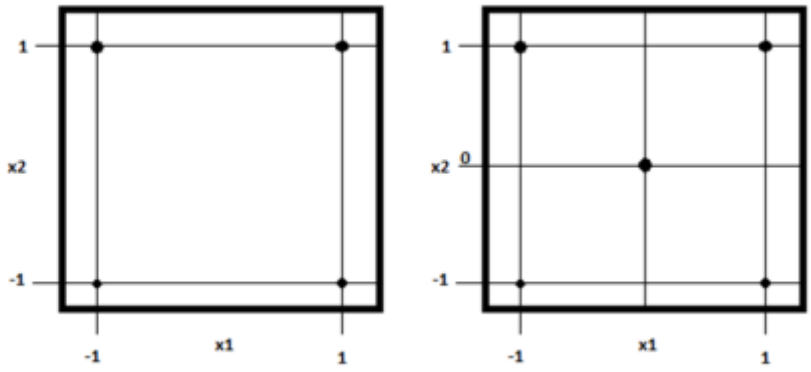


Figura 4. Planejamento experimental 2^2 com e sem ponto central

O planejamento fatorial completo, como visto, necessita de 2k experimentos para sua execução e, assim, tem como principal desvantagem um número grande de ensaios que devem ser realizados, de acordo com cada variável testada no estudo. Observações já realizadas verificaram que os efeitos de altas ordens, principalmente para delineamentos com $k > 4$, são quase sempre não significativos, e, portanto, a sua realização pode ser irrelevante. Surgiram então os planejamentos fatoriais fracionários, com menos experimentos, mas com a mesma possibilidade de obter informações dos efeitos mais importantes que os fatoriais completos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Existem diferentes planejamentos fatoriais fracionários descritos na literatura, como, por exemplo, as frações de 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 ...1/2b de um planejamento fracionário 2 k-b, onde k é o número de variáveis e b é o tamanho da fração que influenciará no número de efeitos a serem estimados e, por consequência, no número de experimentos necessários (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Assim, a utilização de um planejamento experimental no desenvolvimento de um estudo, traz resultados mais confiáveis ao trabalho. Isso acontece pois, a não utilização desse procedimento, desconsidera interações entre as variáveis do processo, podendo gerar resultados imprecisos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matriz e preparo das amostras

A degradação do microplástico foi avaliada em água deionizada pois, por não diluir em meio líquido, a análise da degradação foi feita através do aumento da quantidade do carbono orgânico dissolvido (COD) na água. Essa análise impossibilitou a utilização do efluente secundário nessa etapa, uma vez que, com a aplicação do processo oxidativo, ocorreria uma diminuição do carbono orgânico dissolvido do efluente, dificultando a representação do aumento dessa quantidade de carbono decorrente da degradação do microplástico.

Assim, após encontrados os melhores valores dos parâmetros analisados, o teste foi replicado em efluente sanitário secundário. O efluente foi coletado na saída de um reator tipo UASB da Estação de Tratamento de Esgoto Los Angeles, localizada no município de Campo Grande/MS. A coleta pós reator UASB tem por fundamento oxidar a substância para torná-la mais biodegradável em etapas posteriores do tratamento do efluente.

A Figura 5 apresenta a localização da Estação de Tratamento de Esgoto incluindo suas coordenadas geográficas:

Figura 5. Localização ETE Los Angeles. Coordenadas Geográficas: Latitude: 20º33’27” S | Longitude: 54º39’24” W

As características físico-químicas do efluente (Figura 6) coletado foram fornecidas pela empresa responsável pelo tratamento de esgoto do município e seguem presentes na Tabela 5.

Figura 6. Efluente Coletado na Estação de Tratamento de Esgoto Los Angeles.

Tabela 5. Características Físico-Químicas do Efluente Coletado na Estação de Tratamento de Esgoto Los Angeles.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Valores
pH	-	7,05
Turbidez	UNT	45
$DBO_{5,20}$	mg/L	95
DQO	mg/L	229,54
Cloretos	mg/L	68,1
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	< 0,3
Sólidos Totais	mg/L	375
Sólidos Dissolvidos	mg/L	314
Sólidos Suspensos	mg/L	61
Nitrito	mg/L	< 0,02
Nitrato	mg/L	1,4
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	49,1
Nitrogênio Total	mg/L	54,7
Fósforo	mg/L	4,33
Óleos e Graxas	mg/L	18,6

Para cada experimento foram preparadas soluções com 300mg de polietileno, 300mL de água ou efluente e quantidades variadas de peróxido de hidrogênio (30mg/L a 100mg/L) e

ozônio (34mg/L a 52mg/L). Para filtrar as amostras antes da análise de COT, foram utilizados filtros de seringa de 22µm (Figura 7).

Figura 7. Filtro de Seringa 22µm

4.2. Reagentes

As microesferas de polietileno foram adquiridas no laboratório Bianquímica, com granulometria de 600 µm com ponto de fusão de 100 a 112ºC. O peróxido de hidrogênio P.A. (H_2O_2, 30% v/v/) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), utilizados para os controles de pH nos experimentos exploratórios, foram fornecidos pela Vetec Química Fina.

4.3. Planejamento Experimental

Para investigar a influência das variáveis experimentais na degradação do microplástico foi realizado um planejamento experimental fatorial para triagem das variáveis mais significativas ao processo. Antes de iniciar o planejamento experimental, foram realizados alguns experimentos exploratórios com a finalidade de testar cada variável isoladamente.

Após os experimentos exploratórios foi aplicado o planejamento fatorial de 2^3, considerando 3 variáveis e dois níveis (-1,1), sendo elas: a concentração de peróxido de hidrogênio, a concentração de ozônio e o tempo de reação. Uma condição central (0) também foi adicionada ao planejamento, realizada em duplicata, totalizando 11 experimentos. O planejamento fatorial foi escolhido para triagem das variáveis mais significativas no processo

e também por ser adequado para testar as combinações de todas as variáveis envolvidas no planejamento.

Todo planejamento, bem como análise e gráficos estatísticos, foram elaborados no software Statistica 12.

4.4. Degradação

O processo de degradação de microplásticos por ozonização ocorreu em água e efluente secundário. No entanto, por não ser possível mensurar quantitativamente a quantidade de COD no efluente devido a matéria orgânica já presente no meio, apenas a degradação feita com água deionizada passou por todo processo de análise: Analisador de Carbono Total (Experimentos Exploratórios e Planejamento Experimental), FTIR e MEV. A análise no efluente ocorreu exclusivamente de maneira qualitativa através da FTIR e MEV. A esquematização da análise pode ser observada na Figura 8.

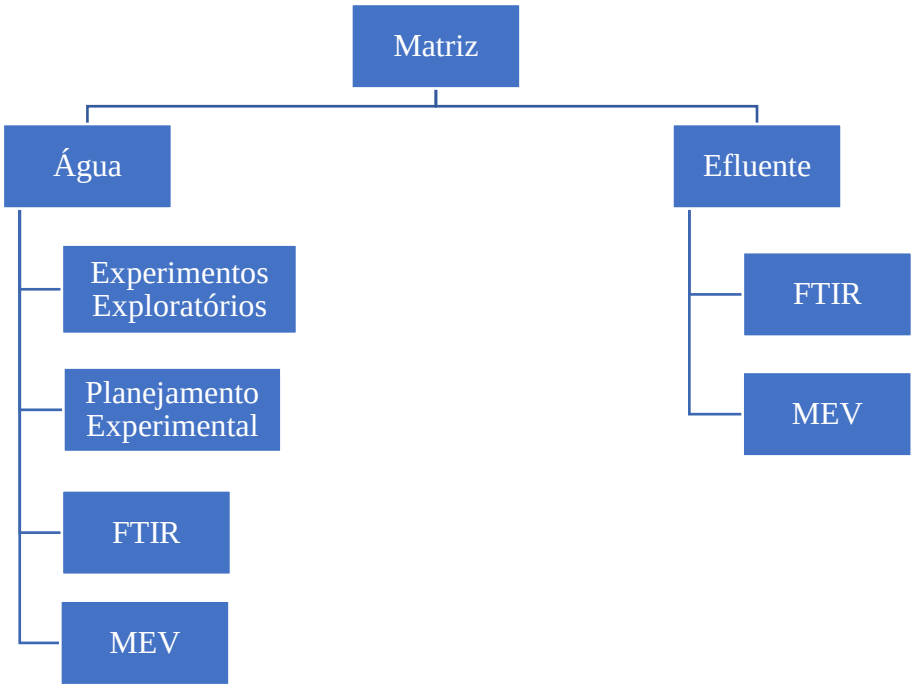


Figura 8. Fluxograma de análises para a degradação de microplásticos em água deionizada e em efluente secundário.

Tanto no processo de ozonização como no de ozônio-peróxido, a degradação ocorreu utilizando um reator de ozônio modelo O&L10.0RM-SO2. Esse equipamento é capaz de

converter oxigênio injetado em ozônio na proporção máxima de 5% por meio do princípio de descarga em barreira dielétrica, suportando tensões de até 12 kV_{max} (Figura 9).

A concentração de ozônio utilizada no equipamento foi definida ajustando o fluxo de oxigênio que atravessa a célula de produção de ozônio. O fluxo de oxigênio varia de 0 a 4 L/min e a posição do dosador varia de 0 a 10, sendo que, todos os valores de interseção entre o fluxo de oxigênio e a posição do dosador são descritos no manual do equipamento. A configuração do processo de ozonização é apresentada na Figura 9.

Figura 9. Representação do processo de degradação utilizando reator de ozônio

As amostras foram preparadas em um Becker de 500mL com as concentrações de O_3 e H_2O_2 definidas de acordo com o planejamento experimental. Estas foram colocadas em contato com ozônio gerado no reator, por borbulhamento através de um difusor pelo tempo de 110 minutos. Durante a reação, foram coletadas amostras nos tempos de 0, 10, 30, 60, 90 e 110 minutos para o monitoramento da concentração do carbono orgânico dissolvido, no Analisador de Carbono Orgânico Total (COT), decorrente do processo de degradação dos microplásticos e consequentemente dissolução no meio aquoso.

As amostras coletadas para o COT foram filtradas utilizando filtro de seringa de 22µm para evitar qualquer tipo de contaminação no analisador de carbono. Além da análise no COT, também foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho e de Microscopia Eletrônica de Varredura. Para esses dois últimos procedimentos, após a finalização da ozonização, com o auxílio de uma espátula, uma pequena quantidade de microplásticos foi

retirado do meio líquido e reservado em um becker de 5mL dentro de um dessecador, durante uma semana, retirando assim toda umidade do plástico para obter melhores resultados nas análises. Após a secagem, os microplásticos foram armazenados em tubos eppendorfs e transportados para os respectivos laboratórios de análise.

4.5. Métodos e Procedimentos de Análise

4.5.1. Carbono Orgânico Total (COT)

As análises no Analisador de COT foram realizadas empregando o método do Carbono Orgânico Não Purgável (NPOC) que quantifica diretamente o carbono orgânico total desconsiderando a concentração de carbono inorgânico na amostra.

A determinação do NPOC ocorre com a acidificação da amostra transformando o HCl (Ácido Clorídrico) em CO_2 em solução aquosa. Depois, o NPOC, sem o HCI, é injetado no forno e a partir de uma combustão catalítica por platina a 680 ºC é transformada em NPOC na forma de CO_2 gasoso. A quantificação ocorre por detector de absorção infravermelho não dispersivo (NDIR). A vantagem do método NPOC em relação ao método COT é a menor quantidade de amostra utilizada.

A degradação dos microplásticos pelo aumento do carbono orgânico dissolvido foi monitorada através da injeção de alíquotas de 50 μL no analisador de COT, o Shimadzu TOC VCPN. Curvas de calibração na faixa de 2 – 100 mg/L foram construídas com hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5O_4K$), exibindo as seguintes características: NPOC = (Área-1,2919)/0,42067 com R^2= 0,99988. Foram obtidos valores de COT com precisão de ± 2%, LDO (limite mínimo de detecção) = 0,053 mg/L e LOQ (limite mínimo de quantificação) = 0,180 mg/L.

O analisador de COT permite que as amostras sejam analisadas de maneira manual ou automática. A análise de microplásticos demanda que o nível de carbono na água seja o mínimo possível, então, de maneira manual, no intervalo das amostras foram sendo passadas amostras de água deionizada para limpar qualquer vestígio de contaminação no aparelho.

Normalmente os resultados obtidos nos intervalos de tempo no COT são decrescentes, uma vez que as concentrações dos poluentes diminuem na água após passarem pelo processo de tratamento, ou seja, sua carga orgânica diminui. No caso dos microplásticos, os quais não são solúveis em água, apresentam concentração de COD = 0 mg/L no tempo zero, sendo que

conforme ele passa pelo processo de tratamento, começa a se degradar em pequenas partículas que vão se tornando solúveis em meio aquoso e consequentemente a concentração de COD vai aumentando ao longo do tempo de reação (MIAO, *et al.*, 2020).

4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros no infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IFTR PerkinElmer, modelo Frontier (Figura 10) do INQUI-UFMS. Para realizar esta análise foram feitas pastilhas de brometo de potássio contendo a amostra de microplásticos. O brometo de potássio é utilizado como suporte para as amostras por não absorver radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer são do analito. As análises foram feitas a temperatura ambiente na região de 4000-450 cm^{-1}.

Figura 10. FTIR Spectrometer PerkinElmer Frontier

O efeito da oxidação do polietileno (PE) foi monitorado por determinação de índices de carbonila, sendo a razão de áreas sob os picos de absorbância em 1712 cm^{-1} e 1372 cm^{-1} (ALI *et al.*, 2016).

4.5.3. Microscópio Eletrônico de Varredura

A análise no MEV foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (Multilam) do INFI-UFMS. As faces a serem analisadas foram cobertas de ouro, em sputter,

modelo Desk III da Denton Vaccum (Figura 11), de modo a torná-las condutoras, adequando-as a análise do MEV.

Figura 11. Sputter Desk III Denton Vaccum

Após isso, as amostras foram encaminhadas para o MEV JSM-6380LV da JEOL (Figura 12). As análises foram executadas com 15kV de tensão de aceleração de elétron.

Figura 12. MEV JSM-6380LV JEOL

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Planejamento Fatorial

Os experimentos exploratórios foram realizados para identificar, isoladamente, a influência de cada variável para aplicação do planejamento experimental. Os resultados dessa etapa são apresentados pela Tabela 6.

Tabela 6. Experimentos Exploratórios para avaliar a influência do O3, H2O2 e pH.

O_3 (mg/L)	**34,00**	**43,00**	**52,00**	**43,00**			**43,00**		
H_2O_2 (mg/L)	**-**			**30,00**	**65,00**	**100,00**	**65,00**		
pH	**-**			**-**			**3**	**7**	**11**
Aumento do COD (%)	59,60	67,80	91,52	57,41	91,18	134,82	93,68	91,18	34,04

Os experimentos para testar a influência do pH mostraram que existe uma grande diferença entre o pH ácido e básico, no entanto, a diferença entre testes com pH ácido (3) e neutro (7), foram apenas de 2,5%. Como o pH da água deionizada e do efluente foram medidos e encontrados valores próximos ao pH 7 (6,97 e 7,05 respectivamente), nesse processo, não houve alteração dessa variável, visto que, encontraram eficiências próximas nos experimentos exploratórios e pelo ponto de vista econômico, a alteração do pH em larga escala é um dos fatores que mais encarecem o tratamento por ozonização (MUNTER; TRAPIDO; VERESSININA; GOI, 2006). Ainda no teste isolado de variáveis, ficou evidente que a maior concentração de ozônio, peróxido de hidrogênio e maior quantidade de tempo trouxeram resultados mais satisfatórios na degradação do polietileno (PE).

Os níveis das variáveis testadas no planejamento experimental fatorial são demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7. Variáveis e seus níveis testados no Planejamento Experimental.

Variáveis Independentes Avaliadas			
Níveis	[O_3] em mg/L	[H_2O_2] em mg/L	Tempo em minutos
-1	34	30	10
0	43	65	60
1	52	100	110

. A Tabela 8 apresenta o planejamento criado pelo programa com o ponto central, representado por (C), realizado em triplicata.

Tabela 8. Planejamento Experimental.

Amostras	H_2O_2 (mg/L)	O_3 (mg/L)	Tempo (min)
4	100,00	52,00	10,00
8	100,00	52,00	110,00
3	30,00	52,00	10,00
7	30,00	52,00	110,00
11 (C)	65,00	43,00	60,00
10 (C)	65,00	43,00	60,00
1	30,00	34,00	10,00
6	100,00	34,00	110,00
2	100,00	34,00	10,00
5	30,00	34,00	110,00
9 (C)	65,00	43,00	60,00

A Tabela 9 traz os resultados referentes aos 11 experimentos, com o objetivo de verificar os efeitos da concentração de ozônio (O_3), concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e tempo na utilização da ozonização para degradação de microplásticos.

O experimento do planejamento experimental que apresentou maior porcentagem de degradação foi o experimento que utilizou a maior quantidade de ozônio (O_3) e a maior quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), simultaneamente. Todos os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados do Planejamento Experimental Fatorial.

Amostras	H_2O_2 (mg/L)	O_3 (mg/L)	Tempo (min)	COD Inicial (mg/L)	COD Final (mg/L)	Aumento do COD (%)
4	100,00	52,00	10	0,830	1,694	**104,10**
8	100,00	52,00	110	0,830	1,871	**125,36**
3	30,00	52,00	10	1,732	2,221	**28,23**
7	30,00	52,00	110	1,732	2,225	**28,46**
11 (C)	65,00	43,00	60	1,440	2,332	**62,00**
10 (C)	65,00	43,00	60	0,862	1,278	**48,35**
1	30,00	34,00	10	1,284	1,602	**24,81**
6	100,00	34,00	110	1,215	1,705	**41,40**
2	100,00	34,00	10	1,215	1,698	**39,75**
5	30,00	34,00	110	1,284	1,746	**36,03**
9 (C)	65,00	43,00	60	1,389	1,950	**40,39**

Com base nos resultados obtidos, foi possível fazer uma análise geral dos dados no software Statistica sendo apresentados na Tabela 10 e as Figuras 13, 14, 15 e 16 descrevem todas interações e informações estatísticas dos experimentos.

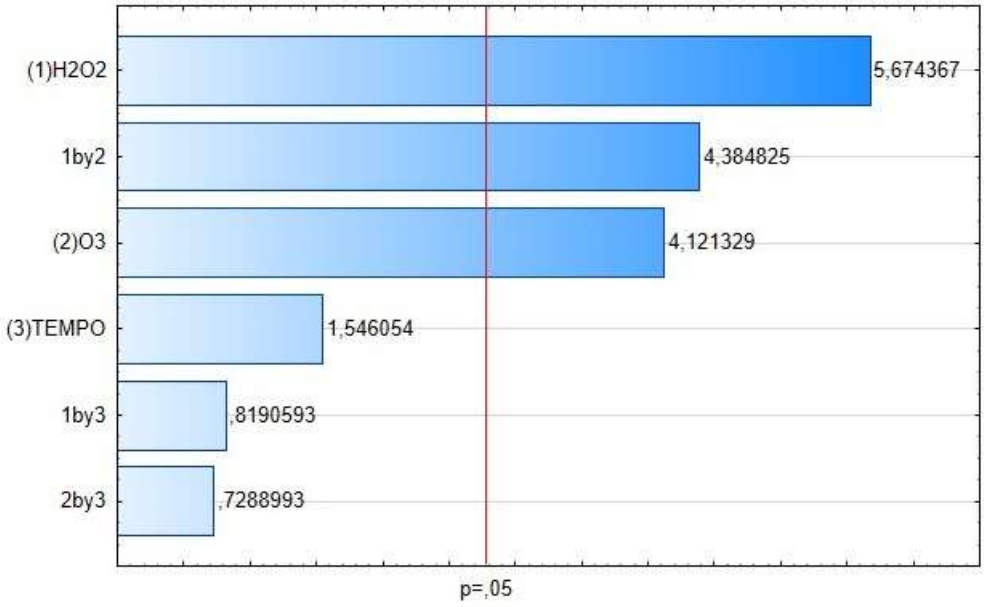


Figura 13. Gráfico de Pareto: Apresenta as variáveis mais relevantes no processo

Na Figura 13 é possível observar que a variável que mais influenciou no processo de degradação de microplásticos foi a concentração mais elevada de H_2O_2, seguido pela interação entre as maiores concentrações de H_2O_2 e O_3 e também a maior concentração de O_3. As demais variáveis: tempo, interação entre quantidade de O_3 e tempo e a interação entre a quantidade de H_2O_2 e tempo, não apresentaram relevância estatística significativa dentro do processo.

A análise *ANOVA*, representada pela Tabela 10, onde foi destacada as variáveis com mais influência no processo, fornece a significância dos parâmetros analisados e apresentados no gráfico de Pareto, apresentando as variáveis mais influentes no processo de degradação. O valor-p é uma probabilidade que mede a evidência contra a hipótese nula, sendo que valores menores que essa probabilidade, fornecem evidências que há uma associação estatística significativa das variáveis no processo. Como é possível observar, as variáveis mais significativas apresentadas na Figura 13, em comparação com *ANOVA*, mostram que todas possuem valores inferiores a 0,05, comprovando estatisticamente a influência de cada uma.

Tabela 10. Análise ANOVA.

	SS	df	MS	F	p
(1)H2O2	3993,50	1	3993,50	32,20	0,0048
(2)O3	2106,65	1	2106,65	16,99	0,0146

(3)TEMPO	296,46	1	296,46	2,39	0,1970
1 by 2	2384,64	1	2384,64	19,23	0,0118
1 by 3	83,20	1	83,20	0,67	0,4587
2 by 3	65,90	1	65,90	0,53	0,5064
Erro	496,11	4	124,03		
Total SS	9426,47	10			

As Figuras 14 e 15 trazem os resultados das variáveis mais influentes, segundo os resultados do planejamento fatorial, no processo de degradação de microplásticos que foram apresentados no gráfico de Pareto (Figura 13). A escala apresentada representa a influência de cada variável no processo de ozonização, quanto mais próximo dos valores máximos referentes, maior a influência em relação a quantidade de ozônio e peróxido de hidrogênio.

É possível notar que conforme a concentração de H_2O_2 e O_3 aumentam, os pontos vão se aproximando cada vez mais do valor máximo de referência da escala, confirmando as influências apresentadas no gráfico de Pareto.

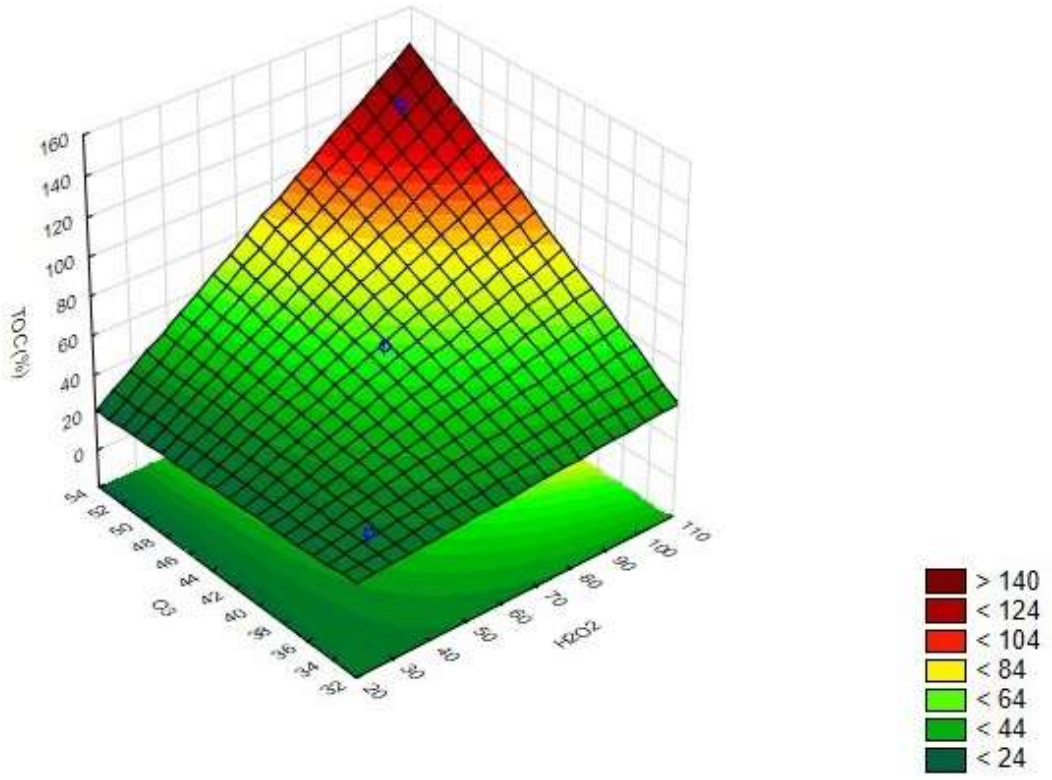


Figura 14. Gráfico de superfície de resposta 3D com as variáveis peróxido de hidrogênio e ozônio.

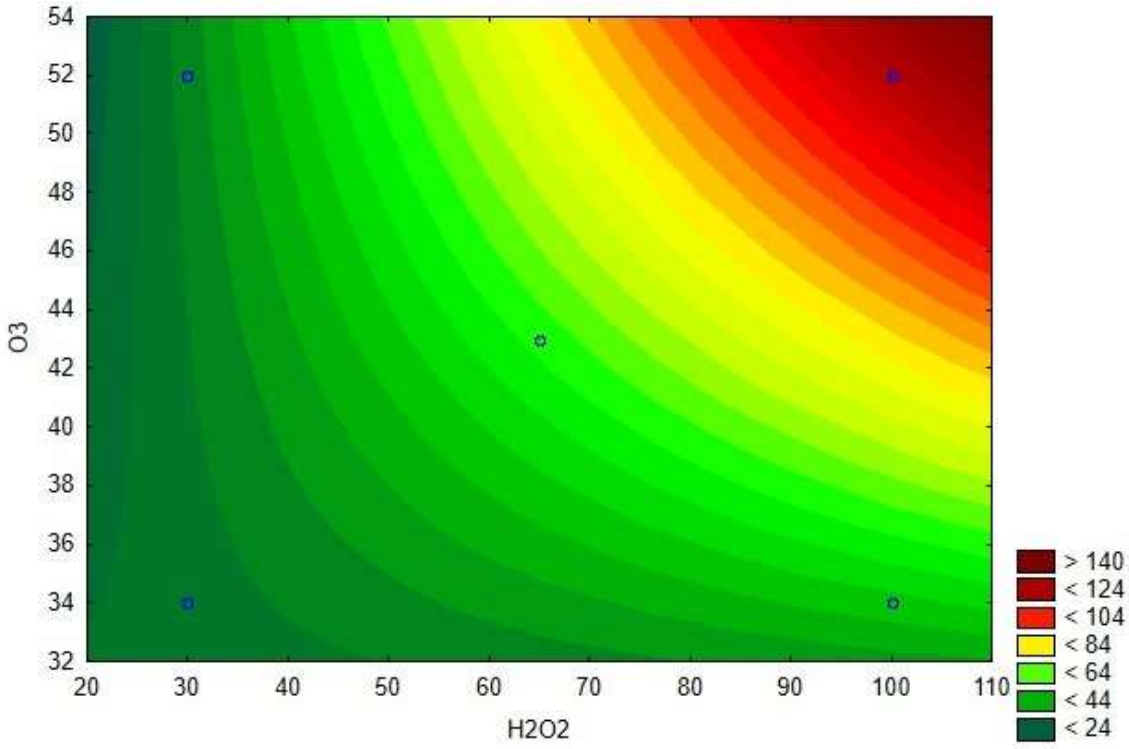


Figura 15. Gráfico de superfície de resposta com as variáveis peróxido de hidrogênio e ozônio.

O valor do R^2 obtido (0,9474) sugere bons ajustes aos resultados experimentais, pois indicam que 94,74% da variabilidade de respostas pode ser aplicada pelo modelo (KASIRI; KHATAEE, 2011). Isso implica que 94,74% das variações para a eficiência da degradação de microplásticos pela ozonização são explicadas pelas variáveis independentes escolhidas no processo.

Além dos coeficientes de regressão, o modelo também foi avaliado pelos resíduos (diferença entre os pontos dos valores observados e previstos). O gráfico de probabilidade normal dos resíduos deve seguir aproximadamente uma linha reta, o que foi encontrado nesse estudo (Figura 16).

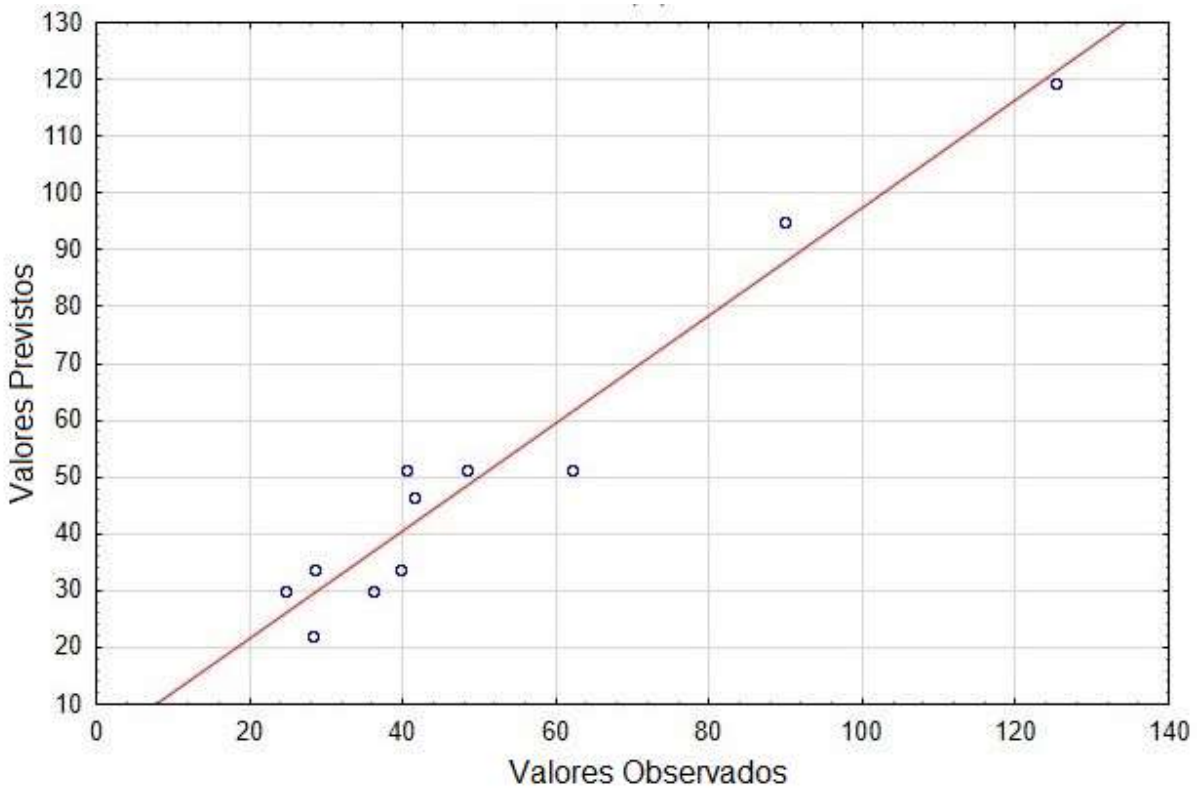


Figura 16. Gráfico de Valores Observados x Valores Previstos

5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para investigar o efeito dos tratamentos com O_3 e O_3/H_2O_2 na superfície do polietileno (PE) (Figura 17).

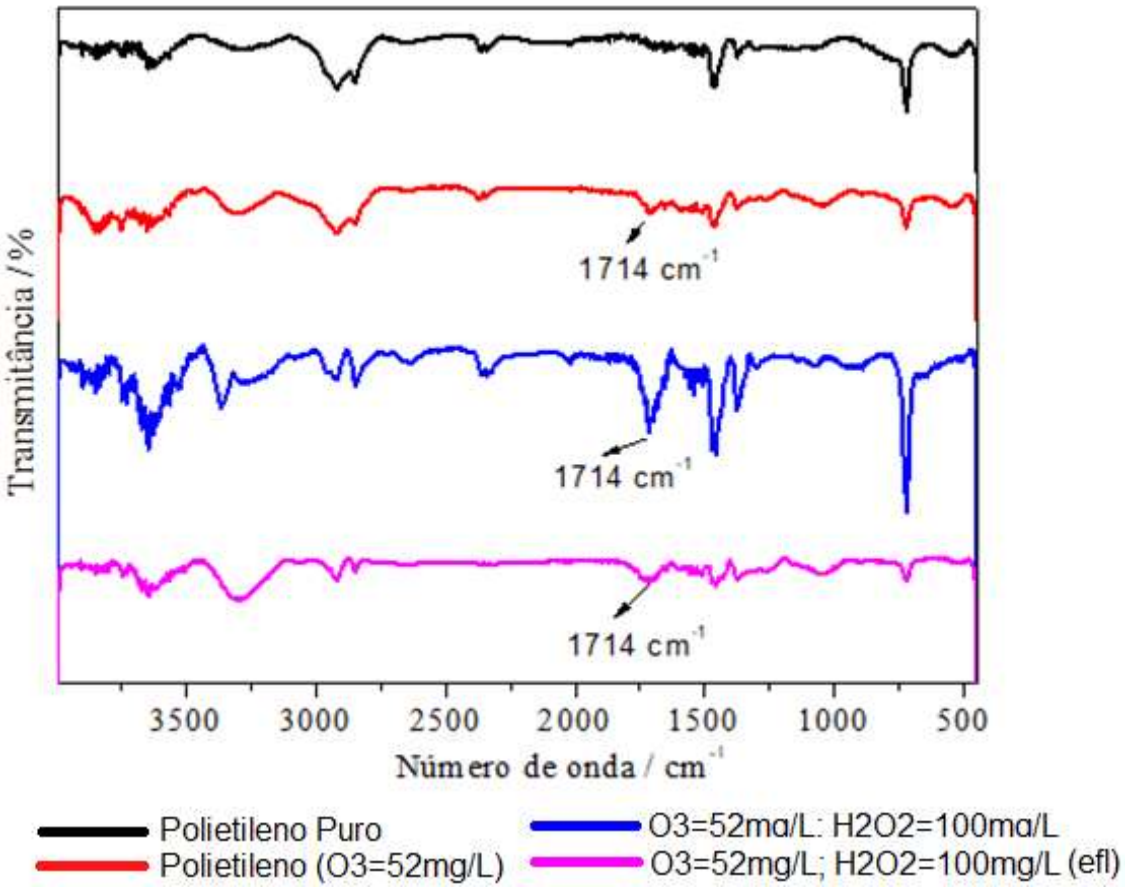


Figura 17. Espectros no infravermelho do polietileno antes e depois das reações em água deionizada e efluente, como foco na representação do grupo carbonila no pico 1714 cm^{-1}.

O primeiro espectro (linha superior) representa o polietileno antes do processo de degradação, seguido do polietileno pós ozonização em água deionizada utilizando somente ozônio, depois o polietileno pós ozonização em água deionizada utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio e, por último, polietileno pós ozonização em efluente utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.

Os picos característicos da ligação C-H sp3 podem ser vistos em 2918 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} em ambos os espectros. Os picos em 1467 cm^{-1} e 1371 cm^{-1} são absorções de vibração de flexão de grupos metilenos (-CH_2-) e o pico em 719 cm^{-1} é uma flexão (deformação angular assimétrica no plano) associada a 4 ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta que também está presente em ambos os espectros (MURRELL; GHETU; DORMAN, 2018; PAVIA *et al.*, 2001). Nos espectros do polietileno que passaram pelo processo de degradação podemos observar um pico em 1714 cm^{-1} que pode ser atribuído aos grupos carbonilas C=O, compostos por um átomo de carbono e um átomo de oxigênio com ligação dupla, conforme relatado na literatura (GOMES DE ARAGÃO BELÉ *et al.*, 2021).

Enquanto isso, os picos de absorção amplos observados entre os picos de 3.400-3.600 cm^{-1} são atribuídos à ligação O-H dos grupos álcool. Eles podem surgir devido à reação com outros radicais alquila que podem produzir dupla ligação/reticulação, ou reação com outras espécies reativas de oxigênio levando à formação de funcionalidades contendo OH, como álcoois e hidroperóxidos na superfície do polietileno (PE) (BILLAMBOZ *et al.*, 2010). Essa faixa de pico pode corresponder a presença de hidroperóxidos, contribuindo em última análise para a geração de vários grupos funcionais, como cetonas e fornecendo concomitantemente os sítios ativos para o processo de oxidação adicional do polietileno (PE) (LUONGO, 1960; GUGUMUS, 1990; GU; WU; DOAN, 2009).

5.3. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As imagens do microscópio eletrônico de varredura foram divididas em 3 grupos. A primeira mostra o polietileno antes do processo oxidativo, com suas características naturais. O segundo grupo apresenta o polietileno após os processos oxidativos de ozonização e o último após o processo de ozônio-peróxido.

A Figura 18 apresenta, em blocos, todas as imagens do MEV de modo a ter um aspecto comparativo mais eficaz entre os processos. As Figuras 19 a 29 trazem todas as imagens ampliadas para detalhamento de toda superfície do microplástico, bem como as rachaduras e fissuras que o processo de ozonização provocou no polímero.

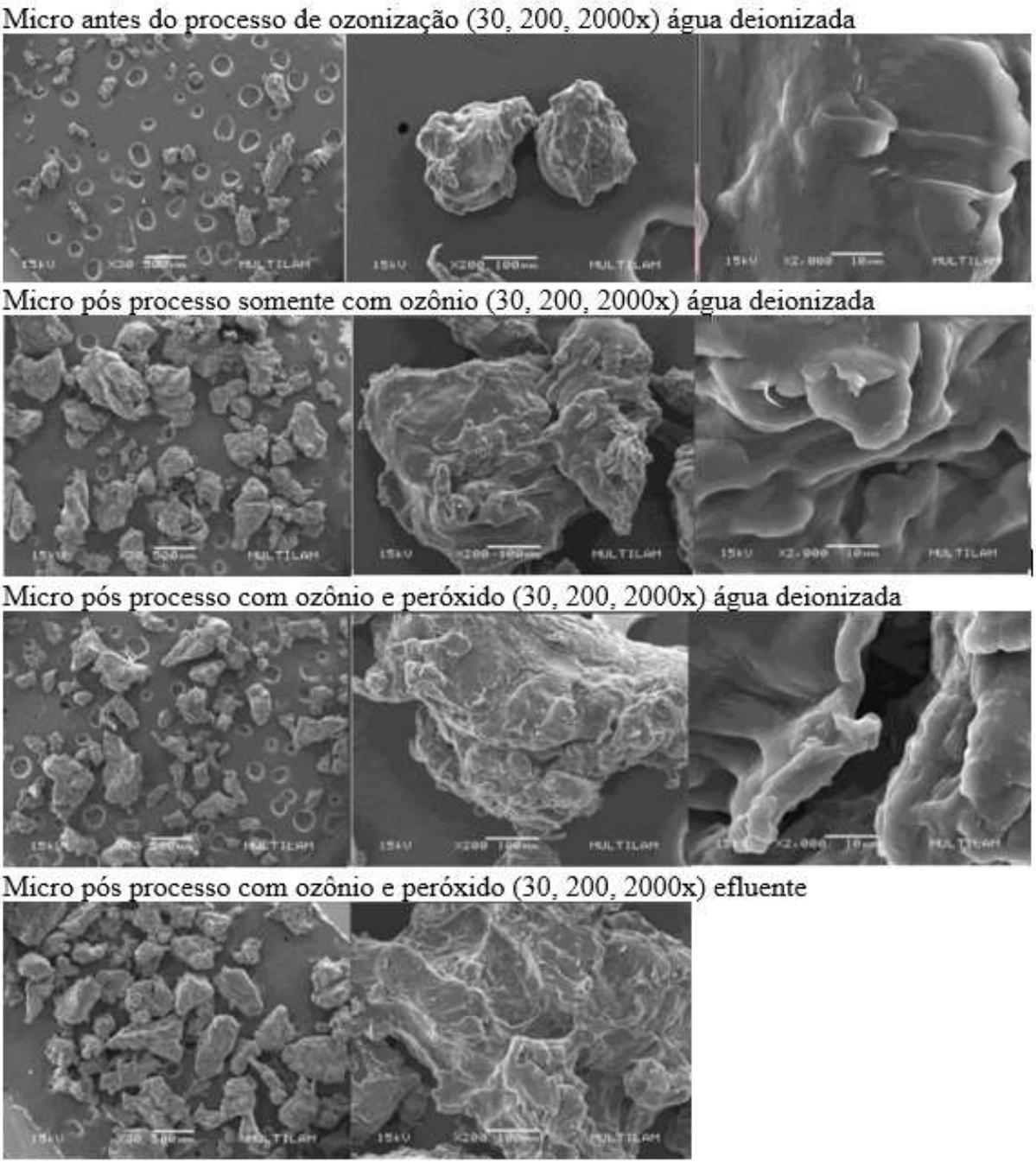


Figura 18. Bloco de imagens comparativas entre os microplásticos antes e após o processo de ozonização.

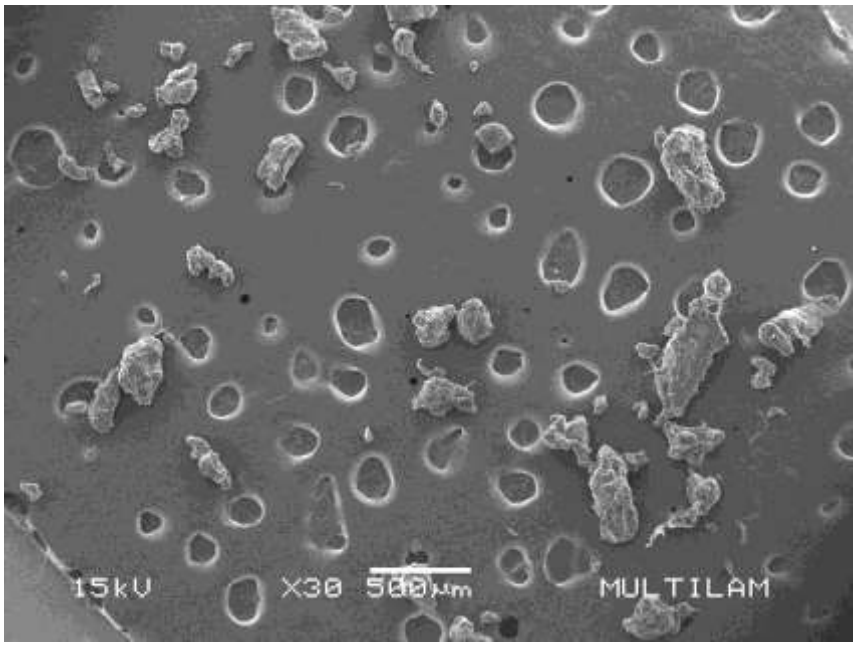


Figura 19. Imagem de MEV de microplástico antes do processo oxidativo (X30).

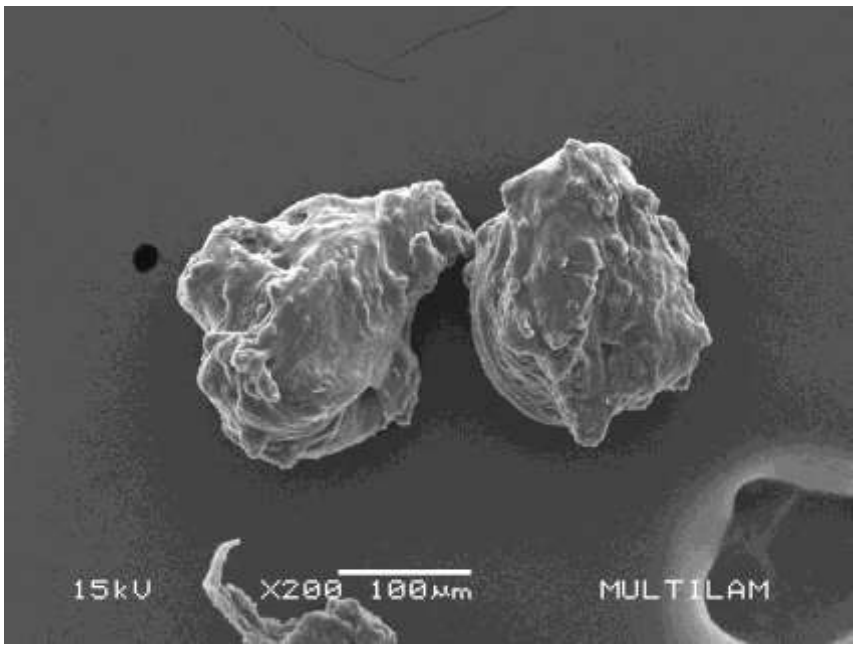


Figura 20. Imagem de MEV de microplástico antes do processo oxidativo (X200).

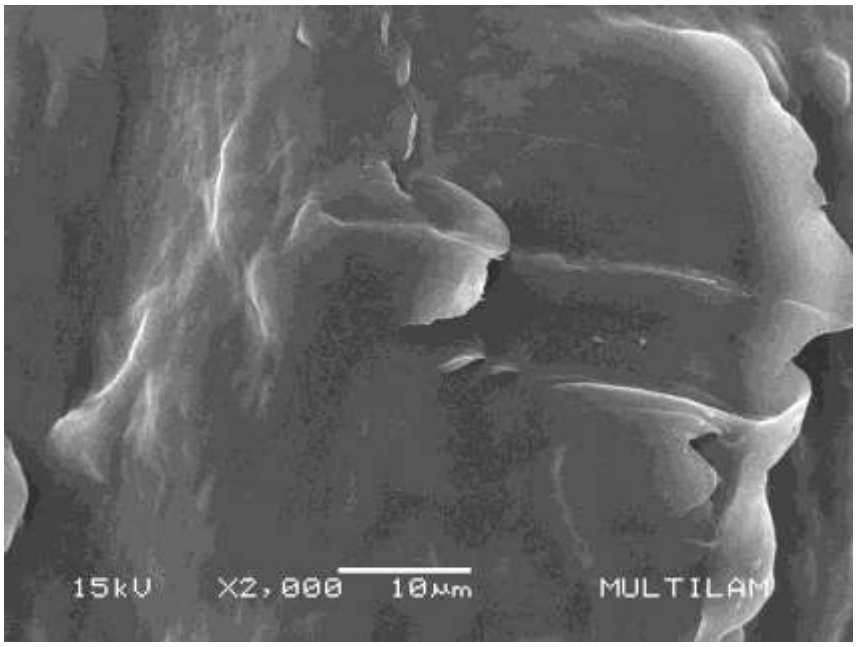


Figura 21. Imagem de MEV de microplástico antes do processo oxidativo (X2000).

Segundo Gomes de Aragão Belé (2021) o polietileno (PE) possui uma superfície mais enrugada, no entanto, é possível observar que o PE antes de passar pelo processo oxidativo apresenta a maior parte da sua superfície com aspecto mais liso. Além da superfície mais lisa, antes de passar pelo processo de degradação, o microplástico também apresenta uma forma mais arredondada como é possível observar nas Figuras 19 a 21.

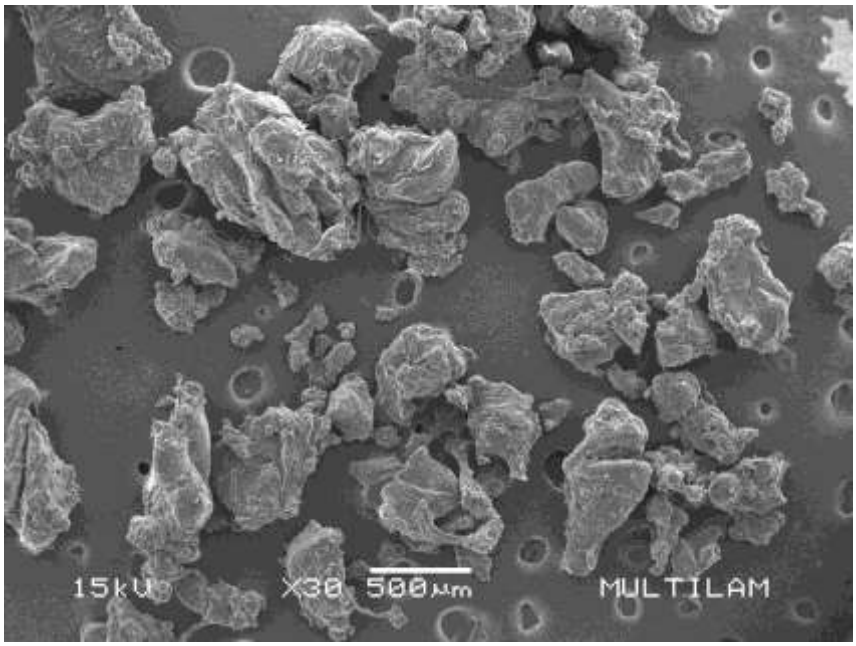


Figura 22. Imagem de MEV de microplástico após ozonização apenas com O3=52mg/L (X30)

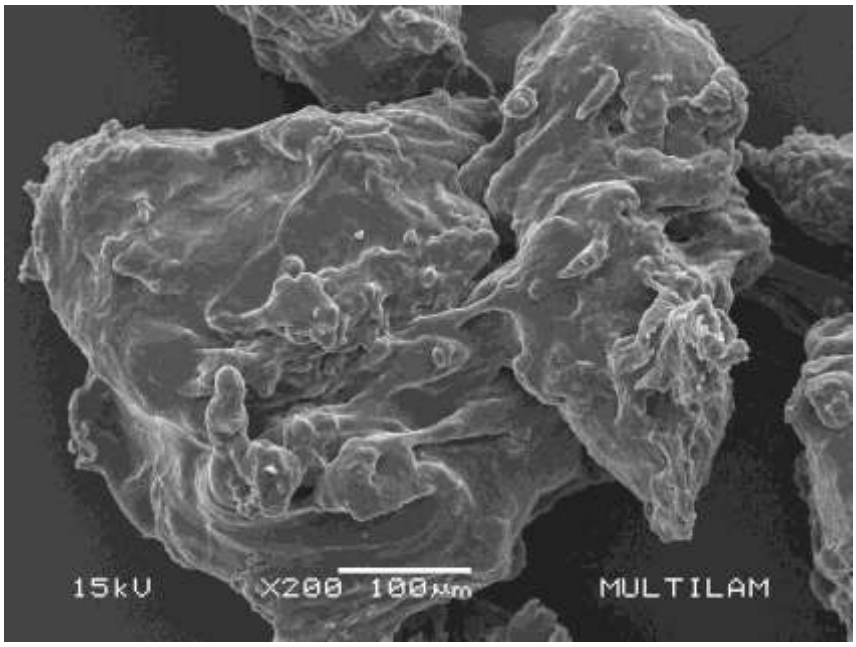


Figura 23. Imagem de MEV de microplástico após ozonização apenas com O3=52mg/L (X200).

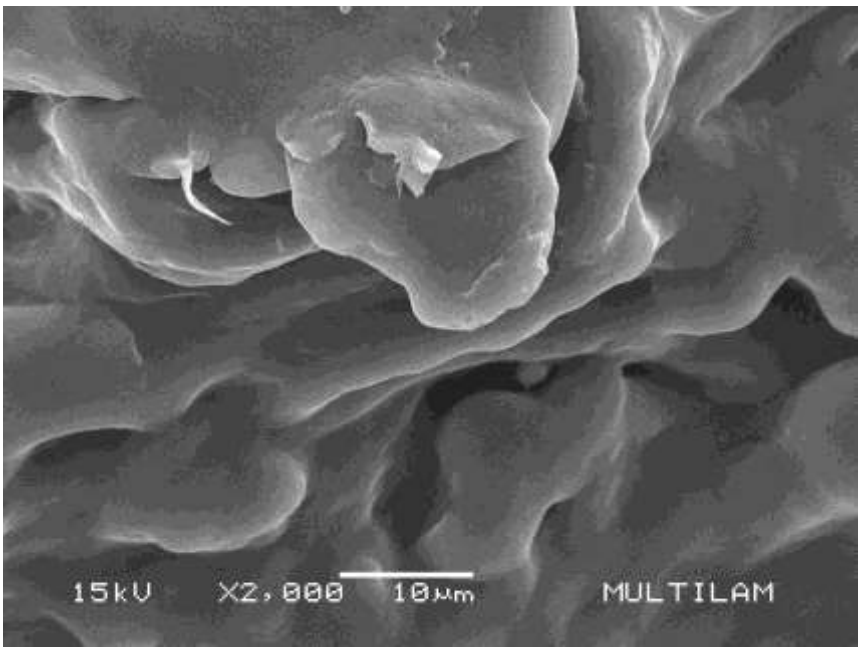


Figura 24. Imagem de MEV de microplástico após ozonização apenas com O3=52mg/L (X2000).

Após 110 minutos do processo oxidativo de ozonização utilizando somente O_3 é possível notar que a superfície do PE se tornou mais enrugada. Isso fica evidenciado pela formação de rachaduras aparentes na Figura 24 com ampliação de 2000x.

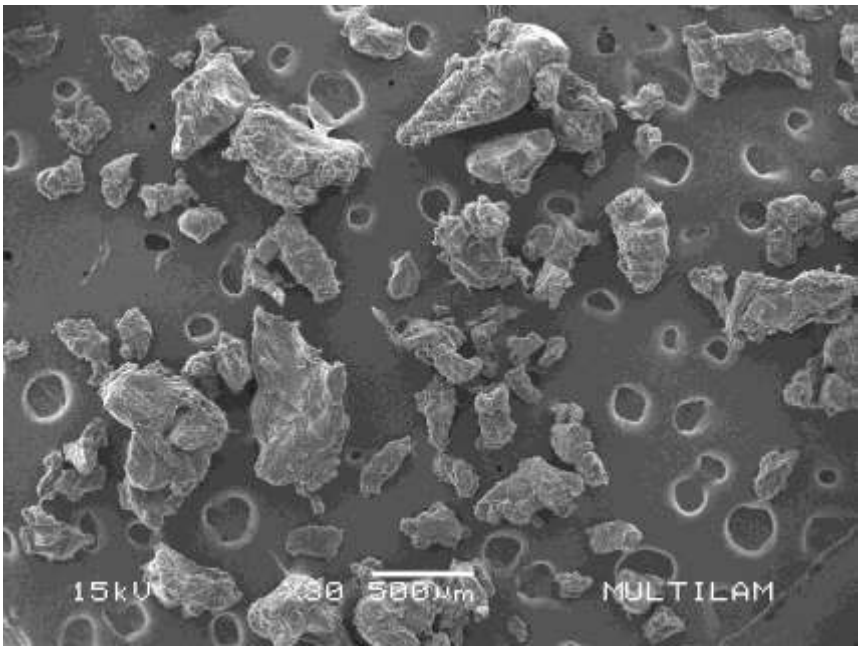


Figura 25. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X30)

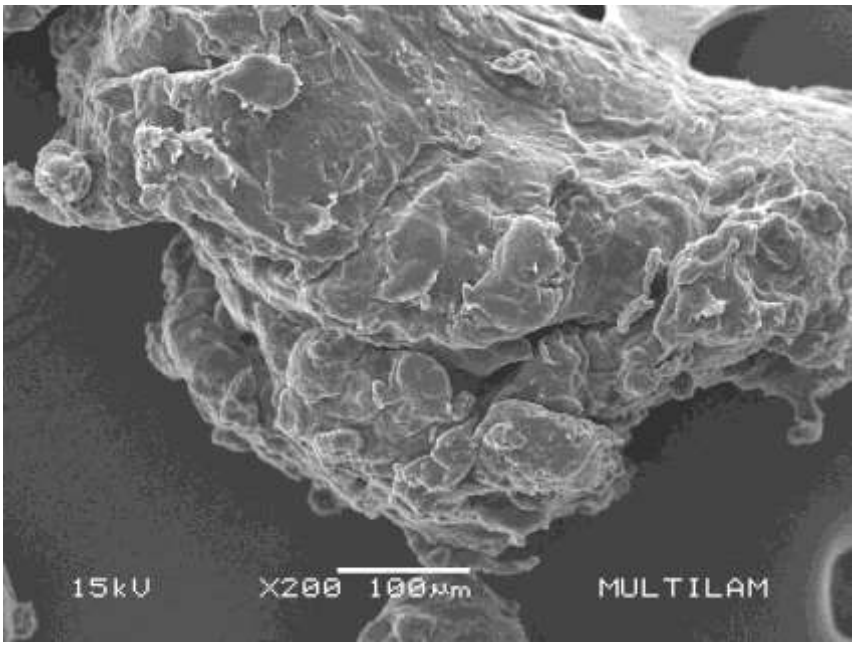


Figura 26. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X200)

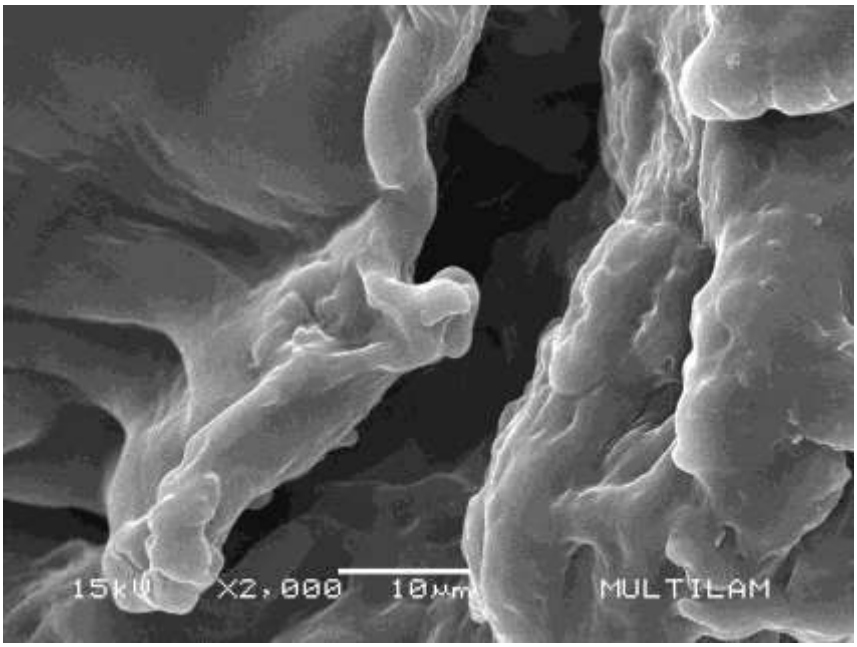


Figura 27. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X2000)

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam o PE após o processo oxidativo de ozônio-peróxido (O_3/H_2O_2). Em comparação com as Figuras 22, 23 e 24 onde foi utilizado somente ozônio (O_3), é possível notar que a presença de peróxido de hidrogênio aumentou significativamente a quantidade de rachaduras na superfície do microplástico e também o tornou mais achatado.

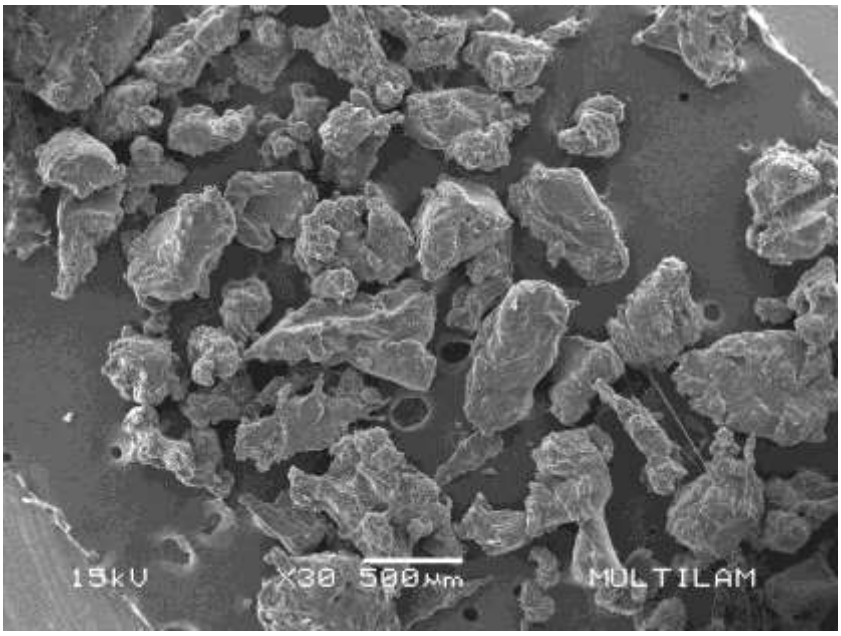


Figura 28. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido em efluente secundário (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X30).

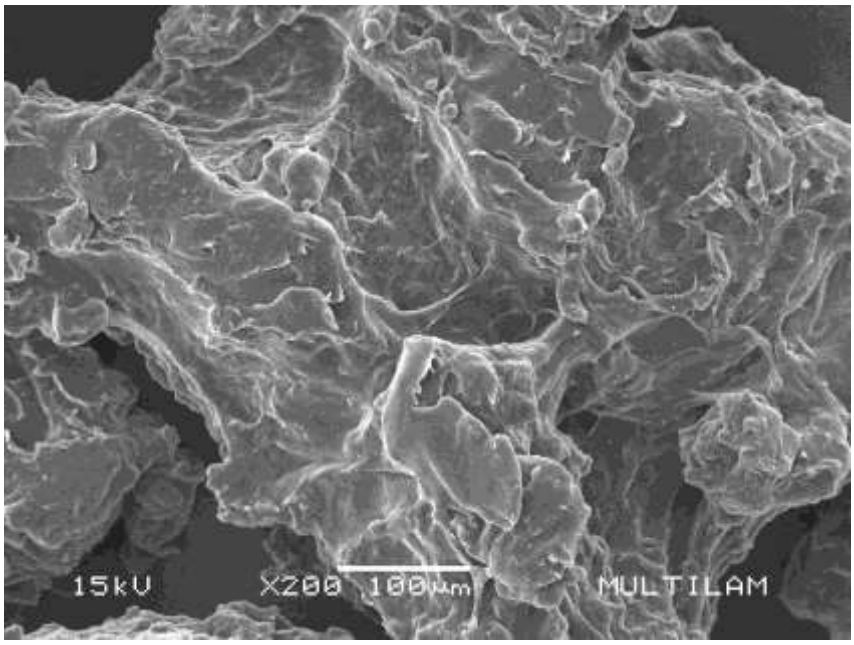


Figura 29. Imagem de MEV de microplástico após o processo de ozônio-peróxido em efluente secundário (O3/H2O2; O3=52mg/L; H2O2=100mg/L) (X200).

As Figuras 28 e 29 são semelhantes às 25, 26 e 27, no entanto, nas últimas os experimentos não ocorreram em água deionizada e sim no efluente coletado na estação de tratamento de esgoto. Por não ser possível observar a influência das variáveis do efluente com microplástico na análise de COT, apenas no microscópio eletrônico de varredura e na espectroscopia de infravermelho esses resultados foram apresentados.

As imagens mostram as mesmas características descritas anteriormente, onde o processo oxidativo de ozônio-peróxido (O_3/H_2O_2) é mais agressivo principalmente pela adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a variável mais influente na degradação de microplásticos segundo os resultados do planejamento experimental fatorial. Essas imagens também apontam que o processo de oxidação ocorreu de maneira semelhante em água e em efluente.

Assim, com resultados da FTIR e MEV, é possível observar que quando foi utilizado o processo de O_3/H_2O_2 ocorreu uma maior alteração na superfície dos microplásticos, pois esse processo, devido a adição de peróxido de hidrogênio, faz com que, através da decomposição do ozônio em radicais hidroxila (Equação 11), promova uma maior concentração de radicais que atacam o polímero, fazendo com que ocorram modificações nos grupos funcionais com maior intensidade, se comparado somente com o O_3. Isso leva a estados mais avançados de oxidação e, consequentemente, poderá levar a uma diminuição do tempo de vida dos microplásticos no meio ambiente.

6. CONCLUSÕES

A degradação do microplástico polietileno por ozonização foi investigada por meio de um delineamento experimental de variáveis. Esse processo foi investigado tanto em água deionizada como também em efluente sanitário.

Os experimentos exploratórios, que antecederam o planejamento experimental fatorial, apontaram pouca diferença de eficiência entre o pH ácido e neutro (2,5% a mais de carbono orgânico dissolvido). Como esta é uma variável que, pelo ponto de vista econômico, é um dos fatores que mais encarecem o custo da ozonização, o pH não foi alterado nem para água deionizada, quanto para o efluente, pois ambos tiveram o seu pH medido e encontraram valores próximos a 7 (6,97 e 7,05 respectivamente).

De acordo com as análises realizadas, baseadas na metodologia de superfície de respostas, as variáveis mais importantes para aumentar a eficiência do processo de degradação de microplásticos é a maior quantidade de peróxido de hidrogênio, a interação entre a quantidade de peróxido de hidrogênio e ozônio e, por último, a maior quantidade de ozônio aplicada.

A melhor condição operacional testada no processo oxidativo empregou 100mg/L de H_2O_2 e 52mg/L de O_3 em que, após 110 minutos de reação, a concentração do carbono orgânico total passou de 0,830mg/L para 1,871mg/L, um aumento de 125,36%. Comparando esse resultado, com os experimentos de análise exploratória, onde foi utilizado somente ozônio para degradação dos microplásticos, um aumento de 13,87% de porcentagem de COT foi registrado, confirmando que a adição de H_2O_2 ao processo tornou o processo de degradação mais eficiente.

A eficiência do processo ainda foi medida através da análise da superfície do polietileno através de imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foi possível observar o aumento de rachaduras pós processos de ozonização, sendo que, o processo de O_3/H_2O_2 apresentou mais deformações na superfície que o processo de O_3, comprovando novamente a importância da adição do H_2O_2 para melhores resultados.

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), através da presença do grupo funcional carbonila no pico de 1714 cm^{-1}, também indica que o processo de ozonização de fato foi capaz de degradar os microplásticos.

Assim, os resultados apresentados pelo FTIR e MEV, apontam que a utilização do O_3/H_2O_2, pela maior concentração de radicais que atacam o microplástico fazendo com que ocorram modificações nos grupos funcionais com maiores intensidades, em relação ao processo de O_3, promove uma maior alteração na superfície do polímero. Esse estado mais avançado de oxidação pode levar a uma diminuição do tempo de vida dos microplásticos no meio ambiente, no entanto, é necessário que mais estudos sejam realizados para entender, de fato, como esse processo pode acontecer.

Em relação a essa diminuição do tempo de vida do microplástico no meio ambiente, é necessário que mais estudos sejam redigidos para entender como esse processo pode acontecer. Ainda é necessário realizar uma análise de espectrometria de massas das amostras que apresentaram maior grau de concentração de COD para avaliar quais são os possíveis intermediários da reação.

Portanto, o processo de ozonização é uma tecnologia promissora para a remediação de microplásticos em meio aquoso. No entanto, é necessário que mais pesquisas voltadas para a relação de custo-benefício da implementação do processo em Estações de Tratamento de Água e Esgoto sejam realizadas, principalmente comparando a ozonização com outros tipos de processo e também a sua combinação com outros tipos de tratamento. Também é necessário entender mais sobre o processo da diminuição do tempo de vida dos microplásticos no meio ambiente e da adsorção de poluentes de cada tipo de polímero, para entender em qual situação e como o processo de ozonização pode influenciar nessas ocasiões.

REFERÊNCIAS

AKARSU, C.; KUMBUR, H.; GÖKDAĞ, K.; KıDEYŞ, A. E.; SANCHEZ-VIDAL, A. Microplastics composition and load from three wastewater treatment plants discharging into Mersin Bay, north eastern Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 150, p. 110776, 2020.

ALLEN, S.; ALLEN, D.; PHOENIX, V. R.; LE ROUX, G.; DURÁNTEZ JIMÉNEZ, P.; SIMONNEAU, A.; BINET, S.; GALOP, D. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. **Nature Geoscience**, 12, n. 5, p. 339-344, 2019.

ALI, S. S.; QAZI, I. A.; ARSHAD, M.; KHAN, Z.; VOICE, T. C.; MEHMOOD, C. T. Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 5, p. 44-53, 2016.

ANTONIO DA SILVA, D.; PEREIRA CAVALCANTE, R.; BATISTA BARBOSA, E.; MACHULEK JUNIOR, A.; CÉSAR DE OLIVEIRA, S.; FALCAO DANTAS, R. Combined AOP/GAC/AOP systems for secondary effluent polishing: Optimization, toxicity and disinfection. **Separation and Purification Technology**, v. 263, 2021.

ANTONIO DA SILVA, D.; CAVALCANTE, R. P.; CUNHA, R. F.; MACHULEK, A.; CÉSAR DE OLIVEIRA, S. Optimization of nimesulide oxidation via a UV-ABC/H2O2 treatment process: Degradation products, ecotoxicological effects, and their dependence on the water matrix. **Chemosphere**, 207, p. 457-468, 2018.

ARZATE, S.; CAMPOS-MAÑAS, M. C.; MIRALLES-CUEVAS, S.; AGÜERA, A.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors. **Journal of Environmental Management**, 261, p. 110265, 2020.

BAYO, J.; OLMOS, S.; LÓPEZ-CASTELLANOS, J. Assessment of Microplastics in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Tertiary Treatment: Removal Efficiencies and Loading per Day into the Environment. **Water**, 13, n. 10, p. 1339, 2021.

BILLAMBOZ, N.; GRIVET, M.; FOLEY, S.; BALDACCHINO, G.; HUBINOIS, J.-C. Radiolysis of the polyethylene/water system: Studies on the role of hydroxyl radical. **Radiation Physics and Chemistry**, 79, n. 1, p. 36-40, 2010.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, 1, n. 1, p. 13-17, 1996.

BOUCHER, J.; FRIOT, D. Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources. **Iucn Gland**, Switzerland, 2017.

BRANDT, M. J.; JOHNSON, K. M.; ELPHINSTON, A. J.; RATNAYAKA, D. D. Twort's water supply. **Butterworth-Heinemann**, 2016.

BRETAS ALVIM, C.; MENDOZA-ROCA, J. A.; BES-PIÁ, A. Wastewater treatment plant as microplastics release source – Quantification and identification techniques. **Journal of Environmental Management**, 255, p. 109739, 2020.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 25, p. 393-417, 2014.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O− in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, 1988.

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

CHEN, Y.-J.; CHEN, Y.; MIAO, C.; WANG, Y.-R.; GAO, G.-K.; YANG, R.-X.; ZHU, H.-J.; WANG, J.-H.; LI, S.-L.; LAN, Y.-Q. Metal–organic framework-based foams for efficient microplastics removal. **Journal of Materials Chemistry A**, 8, n. 29, p. 14644-14652, 2020.

CHEN, Z.; ZHAO, W.; XING, R.; XIE, S.; YANG, X.; CUI, P.; LÜ, J.; LIAO, H.; YU, Z.; WANG, S.; ZHOU, S. Enhanced in situ biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. **Journal of Hazardous Materials**, 384, p. 121271, 2020.

COLE, M.; LINDEQUE, P.; HALSBAND, C.; GALLOWAY, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, 62, n. 12, p. 2588-2597, 2011.

CORRADINI, F.; MEZA, P.; EGUILUZ, R.; CASADO, F.; HUERTA-LWANGA, E.; GEISSEN, V. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. **Science of The Total Environment**, 671, p. 411-420, 2019.

COX, K. D.; COVERNTON, G. A.; DAVIES, H. L.; DOWER, J. F.; JUANES, F.; DUDAS, S. E. Human Consumption of Microplastics. **Environmental Science & Technology**, 53, n. 12, p. 7068-7074, 2019.

DA ROSA, A. P. P.; CAVALCANTE, R. P.; DA SILVA, D. A.; DA SILVA, L. d. M.; DA SILVA, T. F.; GOZZI, F.; MCGLYNN, E.; BRADY-BOYD, A.; CASAGRANDE, G. A.; WENDER, H.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M. H2O2-assisted photoelectrocatalytic degradation of Mitoxantrone using CuO nanostructured films: Identification of by-products and toxicity. **Science of The Total Environment**, 651, p. 2845-2856, 2019.

DE MELO DA SILVA, L.; GOZZI, F.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; DE OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK, A. Degradation of 4-aminoantipyrine by electro-oxidation with a boron-doped diamond anode: Optimization by central composite design, oxidation products and toxicity. **Science of The Total Environment**, 631-632, p. 1079-1088, 2018.

ENFRIN, M.; DUMÉE, L. F.; LEE, J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions. **Water Research**, 161, p. 621-638, 2019.

FISCHER, E. K.; PAGLIALONGA, L.; CZECH, E.; TAMMINGA, M. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments – A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). **Environmental Pollution**, 213, p. 648-657, 2016.

FORTIN, S.; SONG, B.; BURBAGE, C. Quantifying and identifying microplastics in the effluent of advanced wastewater treatment systems using Raman microspectroscopy. **Marine Pollution Bulletin**, 149, 110579. 2019.

GALLOWAY, T. Micro-and Nano-plastics and Human Health. In, 2015. p. 343-366.

GASPERI, J.; WRIGHT, S. L.; DRIS, R.; COLLARD, F.; MANDIN, C.; GUERROUACHE, M.; LANGLOIS, V.; KELLY, F. J.; TASSIN, B l. Microplastics in air: Are we breathing it in? **Current Opinion in Environmental Science & Health**, 1, p. 1-5, 2018.

GIES, E. A.; LENOBLE, J. L.; NOËL, M.; ETEMADIFAR, A.; BISHAY, F.; HALL, E. R.; ROSS, P. S. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. **Marine Pollution Bulletin**, 133, p. 553-561, 2018.

GOMES DE ARAGÃO BELÉ, T.; F. NEVES, T.; CRISTALE, J.; PREDIGER, P.; CONSTAPEL, M.; F. DANTAS, R. Oxidation of microplastics by O3 and O3/H2O2: Surface modification and adsorption capacity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102072, 1 jun. 2021.

GOMES, J. F.; BEDNARCZYK, K.; GMUREK, M.; STELMACHOWSKI, M.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; BASTOS, F. C.; QUINTA-FERREIRA, M. E.; COSTA, R.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; MARTINS, R. C. Noble metal–TiO2 supported catalysts for the catalytic ozonation of parabens mixtures. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, 2017.

GOZZI, F.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M.; BRILLAS, E. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. **Chemical Engineering Journal**, 310, p. 503-513, 2017.

GU, H.; WU, J.; DOAN, H. Hydrophilicity Enhancement of High-Density Polyethylene Film by Ozonation. **Chemical Engineering & Technology**, 32, n. 5, p. 726-731, 2009.

GUGUMUS, F. Contribution to the photolysis of hydroperoxides in polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, 27, n. 1, p. 19-34, 1990.

HIDALGO-RUZ, V.; GUTOW, L.; THOMPSON, R. C.; THIEL, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. **Environmental Science & Technology**, 46, n. 6, p. 3060-3075, 2012.

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

IKEHATA, K.; LI, Y. Ozone-Based Processes. In: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology. **Ameta, S. and Ameta, R. (Eds.), Elsevier S&T Book, Academic Press, Cambridge, MA**. 2018.

IRFAN, M.; QADIR, A.; MUMTAZ, M.; AHMAD, S. R. An unintended challenge of microplastic pollution in the urban surface water system of Lahore, Pakistan. **Environmental Science and Pollution Research**, 27, n. 14, p. 16718-16730, 2020.

JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T. R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, 347, n. 6223, p. 768-771, 2015.

JIAO, X.; ZHENG, K.; CHEN, Q.; LI, X.; LI, Y.; SHAO, W.; XU, J.; ZHU, J.; PAN, Y.; SUN, Y.; XIE, Y. Photocatalytic Conversion of Waste Plastics into C2 Fuels under Simulated Natural Environment Conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, 59, n. 36, p. 15497-15501, 2020.

KASIRI, M. B.; KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H2O2 process: Experimental design. **Desalination**, 270, n. 1, p. 151-159, 2011.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2003.

KHAN, S.; SAYED, M.; MUHAMMAD, S.; SHAH, L.; RAJA, M. Advanced Oxidation and Reduction Processes. In, 2019. p. 135-164.

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

KOERNER, G. R.; KOERNER, R. M. 7.3 - Polymeric Geomembrane Components in Landfill Liners. In: COSSU, R. e STEGMANN, R. (Ed.). **Solid Waste Landfilling**: Elsevier, 2018. p. 313-341.

LAIST, D. W. Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of Species with Entanglement and Ingestion Records. In: COE, J. M. e ROGERS, D. B. (Ed.). **Marine Debris: Sources, Impacts, and Solutions**. New York, NY: Springer New York, 1997

LAW, K. L.; THOMPSON, R. C. Microplastics in the seas. **Science**, 345, n. 6193, p. 144-145, 2014.

LEBRETON, L.; SLAT, B.; FERRARI, F.; SAINTE-ROSE, B.; AITKEN, J.; MARTHOUSE, R.; HAJBANE, S.; CUNSOLO, S.; SCHWARZ, A.; LEVIVIER, A.; NOBLE, K.; DEBELJAK, P.; MARAL, H.; SCHOENEICH-ARGENT, R.; BRAMBINI, R.; REISSER, J. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. **Scientific Reports**, 8, n. 1, p. 4666, 2018.

LEHNER, R.; WEDER, C.; PETRI-FINK, A.; ROTHEN-RUTISHAUSER, B. Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health. **Environmental Science & Technology**, 53, n. 4, p. 1748-1765, 2019.

LENZ, R.; ENDERS, K.; STEDMON, C. A.; MACKENZIE, D. M. A.; NIELSEN, T. G. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. **Marine Pollution Bulletin**, 100, n. 1, p. 82-91, 2015.

LESLIE, H. A.; VAN VELZEN, M. J. M.; BRANDSMA, S. H.; VETHAAK, A. D.; GARCIA-VALLEJO, J. J.; LAMOREE, M. H. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. **Environment International**, 163, p. 107199, 2022.

LI, B.; DING, Y.; CHENG, X.; SHENG, D.; XU, Z.; RONG, Q.; WU, Y.; ZHAO, H.; JI, X.; ZHANG, Y. Polyethylene microplastics affect the distribution of gut microbiota and inflammation development in mice. **Chemosphere**, 244, p. 125492, 2020.

LI, Y.; LI, J.; DING, J.; SONG, Z.; YANG, B.; ZHANG, C.; GUAN, B. Degradation of nano-sized polystyrene plastics by ozonation or chlorination in drinking water disinfection processes. **Chemical Engineering Journal**, 427, p. 131690, 2022.

LIU, F.; NORD, N. B.; BESTER, K.; VOLLERTSEN, J. Microplastics Removal from Treated Wastewater by a Biofilter. **Water**, 12, n. 4, p. 1085, 2020.

LIU, K.; WANG, X.; FANG, T.; XU, P.; ZHU, L.; LI, D. Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai. **Science of The Total Environment**, 675, p. 462-471, 2019.

LIU, X.; YUAN, W.; DI, M.; LI, Z.; WANG, J. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. **Chemical Engineering Journal**, 362, p. 176-182, 2019.

LÖDER, M. G. J.; GERDTS, G. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *In*: BERGMANN, M.;GUTOW, L., *et al* (Ed.). **Marine Anthropogenic Litter**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 201-227.

LUONGO, J. P. Infrared study of oxygenated groups formed in polyethylene during oxidation. **Journal of Polymer Science**, 42, n. 139, p. 139-150, 1960.

MA, B.; XUE, W.; HU, C.; LIU, H.; QU, J.; LI, L. Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. **Chemical Engineering Journal**, 359, p. 159-167, 2019.

MACHULEK, A.; DE OLIVEIRA, S.; OSUGI, M.; FERREIRA, V.; QUINA, F.; DANTAS, R.; OLIVEIRA, S.; CASAGRANDE, G.; ANAISSI, F.; SILVA, V.; CAVALCANTE, R.; GOZZI, F.; RAMOS, D.; ROSA, A.; SANTOS, A. P.; CASTRO, D.; NOGUEIRA, J. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. In, 2013. p. 141-166.

MACHULEK, A.; GOGRITCHIANI, E.; MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. Kinetic and mechanistic investigation of the ozonolysis of 2,4-xylidine (2,4-dimethyl-aniline) in acidic aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 2, 2009.

MASURA, J.; BAKER, J. E.; FOSTER, G. D.; ARTHUR, C.; HERRING, C. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in watersand sediments. **NOAA Technical Memorandum**, n. July, p. 39, 2015.

MATTHEWS, S.; MAI, L.; JEONG, C.-B.; LEE, J.-S.; ZENG, E. Y.; XU, E. G. Key mechanisms of micro- and nanoplastic (MNP) toxicity across taxonomic groups. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, 247, p. 109056, 2021.

METZ, T.; KOCH, M.; LENZ, P. Quantification of microplastics: Which parameters are essential for a reliable inter-study comparison? **Marine Pollution Bulletin**, 157, p. 111330, 2020.

MIAO, F.; LIU, Y.; GAO, M.; YU, X.; XIAO, P.; WANG, M.; WANG, S.; WANG, X. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO2/graphite cathode. **Journal of Hazardous Materials**, 399, p. 123023, 2020.

MINTENIG, S. M.; INT-VEEN, I.; LÖDER, M. G. J.; PRIMPKE, S.; GERDTS, G. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. **Water Research**, 108, p. 365-372, 2017.

MUGURUMA, Y.; NAGATOMO, R.; KAMATSUKI, S.; MIYABE, K.; ASANO, G.; AKATSU, H.; INOUE, K. Experimental design of a stable isotope labeling derivatized UHPLC–MS/MS method for the detection/quantification of primary/secondary bile acids in

biofluids. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 209, p. 114485, 5 fev. 2022.

MUNTER, R.; TRAPIDO, M.; VERESSININA, Y.; GOI, A. Cost Effectiveness of Ozonation and AOPs for Aromatic Compound Removal from Water: A Preliminary Study. **Ozone: Science & Engineering**, 28, n. 5, p. 287-293, 2006.

MURPHY, F.; EWINS, C.; CARBONNIER, F.; QUINN, B. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. **Environmental Science & Technology**, 50, n. 11, p. 5800-5808, 2016.

MURRELL, K. A.; GHETU, C. C.; DORMAN, F. L. The combination of spectroscopy, microscopy, and profilometry methods for the physical and chemical characterization of environmentally relevant microplastics. **Analytical Methods**, v. 10, n. 40, p. 4909–4916, 28 out. 2018.

NABI, I.; BACHA, A.-U.-R.; LI, K.; CHENG, H.; WANG, T.; LIU, Y.; AJMAL, S.; YANG, Y.; FENG, Y.; ZHANG, L. Complete Photocatalytic Mineralization of Microplastic on TiO2 Nanoparticle Film. **iScience**, 23, n. 7, p. 101326, 2020.

NI, B.-J.; ZHU, Z.-R.; LI, W.-H.; YAN, X.; WEI, W.; XU, Q.; XIA, Z.; DAI, X.; SUN, J. Microplastics Mitigation in Sewage Sludge through Pyrolysis: The Role of Pyrolysis Temperature. **Environmental Science & Technology Letters**, 7, n. 12, p. 961-967, 2020.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 1 abr. 2018.

OLIVERO, R. A.; NOCERINO, J. M.; DEMING, S. N. Experimental Design and Optimization. **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, p. 73–122, 1995.

ORTEGA-LIÉBANA, M. C.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO 2) photocatalysis**. Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 316–322, 30 out. 2012.

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J.; MARGALLO, M. Chapter 6 - Advanced oxidative and catalytic processes. *In*: GALANAKIS, C. M. e AGRAFIOTI, E. (Ed.). **Sustainable Water and Wastewater Processing**: Elsevier, 2019. p. 161-201.

PAULA FLORIANO SANTOS, A.; GOZZI, F.; EVARISTO DE CARVALHO, A.; ROBERTA FERREIRA DE OLIVEIRA, K.; RODRIGUES LIMA CAIRES, A.; PEREIRA CAVALCANTE, R.; FABBRO CUNHA, R.; ANTÔNIO DA SILVA, D.; ROBERTO VIEIRA GUELFI, D.; DE MELO DA SILVA, L.; FERREIRA DA SILVA, T.; ANTONIO CASAGRANDE, G.; CÉSAR DE OLIVEIRA, S.; MACHULEK JUNIOR, A. Leachate degradation using solar photo-fenton like process: Influence of coagulation-flocculation as a pre-treatment step. **Separation and Purification Technology**, 289, p. 120712, 2022.

PLASTICSEUROPE, E. P. R. O. Plastics—The Facts 2019. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. **Plast. Eur**, 2019.

PRATA, J. C. Airborne microplastics: Consequences to human health? **Environmental Pollution**, 234, p. 115-126, 2018.

PRATA, J. C.; DA COSTA, J. P.; LOPES, I.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. **Science of The Total Environment**, 702, p. 134455, 2020.

RAFIQUE, A.; IRFAN, M.; MUMTAZ, M.; QADIR, A. Spatial distribution of microplastics in soil with context to human activities: a case study from the urban center. **Environmental Monitoring and Assessment**, 192, n. 11, p. 671, 2020.

REVEL, M.; CHÂTEL, A.; MOUNEYRAC, C. Micro(nano)plastics: A threat to human health? **Current Opinion in Environmental Science & Health**, 1, p. 17-23, 2018.

ROSTAM, A. B.; TAGHIZADEH, M. Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2020.

SARAMAGO, S.; STEFFEN, J. V.; SILVA, J.; DE, S.; SARAMAGO, S. Planejamento De Experimentos E Otimização De Sistemas Mistos. **FAMAT em Revista**, v. 11, p. 231–246, 2008.

SCISCENKO, I.; GARCIA-BALLESTEROS, S.; SABATER, C.; CASTILLO, M. A.; ESCUDERO-OÑATE, C.; OLLER, I.; ARQUES, A. Monitoring photolysis and (solar photo)-Fenton of enrofloxacin by a methodology involving EEM-PARAFAC and bioassays: Role of pH and water matrix. **Science of The Total Environment**, 719, p. 137331, 2020.

SHARMA, M. D.; ELANGICKAL, A. I.; MANKAR, J. S.; KRUPADAM, R. J. Assessment of cancer risk of microplastics enriched with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, p. 122994, 2020.

SHARMA, S.; BASU, S.; SHETTI, N. P.; NADAGOUDA, M. N.; AMINABHAVI, T. M. Microplastics in the environment: Occurrence, perils, and eradication. **Chemical Engineering Journal**, 408, p. 127317, 2021.

SHARMILA, V. G.; KUMAR, S. A.; BANU, J. R.; YEOM, I. T.; SARATALE, G. D. Feasibility analysis of homogenizer coupled solar photo Fenton process for waste activated sludge reduction. **Journal of Environmental Management**, 238, p. 251-256, 2019.

SHEN, M.; HUANG, W.; CHEN, M.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y. (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change. **Journal of Cleaner Production**, 254, p. 120138, 2020.

STRADY, E.; DANG, T. H.; DAO, T. D.; DINH, H. N.; DO, T. T. D.; DUONG, T. N.; DUONG, T. T.; HOANG, D. A.; KIEU-LE, T. C.; LE, T. P. Q.; MAI, H.; TRINH, D. M.; NGUYEN, Q. H.; TRAN-NGUYEN, Q. A.; TRAN, Q. V.; TRUONG, T. N. S.; CHU, V. H.; VO, V. C. Baseline assessment of microplastic concentrations in marine and freshwater environments of a developing Southeast Asian country, Viet Nam. **Marine Pollution Bulletin**, 162, p. 111870, 2021.

SUN, X.; CHEN, B.; LI, Q.; LIU, N.; XIA, B.; ZHU, L.; QU, K. Toxicities of polystyrene nano- and microplastics toward marine bacterium Halomonas alkaliphila. **Science of The Total Environment**, 642, p. 1378-1385, 2018.

TANG, Y.; ZHANG, S.; SU, Y.; WU, D.; ZHAO, Y.; XIE, B. Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, 406, p. 126804, 2021.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THOMPSON, C. M.; DRAGO, J. A. North American Installed Water Treatment Ozone Systems. **Journal AWWA**, 107, n. 10, p. 45-55, 2015.

THOMPSON, R. C.; OLSEN, Y.; MITCHELL, R. P.; DAVIS, A.; ROWLAND, S. J.; JOHN, A. W. G.; MCGONIGLE, D.; RUSSELL, A. E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, 304, n. 5672, p. 838-838, 2004.

TIAN, L.; KOLVENBACH, B.; CORVINI, N.; WANG, S.; TAVANAIE, N.; WANG, L.; MA, Y.; SCHEU, S.; CORVINI, P. F.-X.; JI, R. Mineralisation of 14C-labelled polystyrene plastics by Penicillium variabile after ozonation pre-treatment. **New Biotechnology**, 38, p. 101-105, 2017.

TSERING, T.; SILLANPÄÄ, M.; SILLANPÄÄ, M.; VIITALA, M.; REINIKAINEN, S.-P. Microplastics pollution in the Brahmaputra River and the Indus River of the Indian Himalaya. **Science of The Total Environment**, 789, p. 147968, 2021.

VETHAAK, A. D.; LEGLER, J. Microplastics and human health. **Science**, 371, n. 6530, p. 672-674, 2021.

VON SONNTAG, C.; VON GUNTEN, U. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. **IWA Publishing**, 2012.

WANG, Z.; LIN, T.; CHEN, W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). **Science of The Total Environment**, 700, p. 134520, 2020.

WARDENIER, N.; LIU, Z.; NIKIFOROV, A.; VAN HULLE, S. W. H.; LEYS, C. Micropollutant elimination by O3, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. **Chemosphere**, 234, p. 715-724, 2019.

WEI, W.; HUANG, Q.-S.; SUN, J.; WANG, J.-Y.; WU, S.-L.; NI, B.-J. Polyvinyl Chloride Microplastics Affect Methane Production from the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge through Leaching Toxic Bisphenol-A. **Environmental Science & Technology**, 53, n. 5, p. 2509-2517, 2019.

WEISS, G. A.; HENNET, T. Mechanisms and consequences of intestinal dysbiosis. **Cellular and Molecular Life Sciences**, 74, n. 16, p. 2959-2977, 2017.

WESCH, C.; BARTHEL, A.-K.; BRAUN, U.; KLEIN, R.; PAULUS, M. No microplastics in benthic eelpout (Zoarces viviparus): An urgent need for spectroscopic analyses in microplastic detection. **Environmental Research**, 148, p. 36-38, 2016.

UNESCO. The United Nations Decade of Ocean Science for Sustainable Development (2021-2030) Implementation Plan. UNESCO, Paris (IOC Ocean Decade Series, 20.), 2021

XI, B.; WANG, B.; CHEN, M.; LEE, X.; ZHANG, X.; WANG, S.; YU, Z.; WU, P. Environmental behaviors and degradation methods of microplastics in different environmental media. **Chemosphere**, 299, p. 134354, 2022.

YE, Z.; SIRÉS, I.; ZHANG, H.; HUANG, Y.-H. Mineralization of pentachlorophenol by ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton process at mild pH. **Chemosphere**, 217, p. 475-482, 2019.

ZAFAR, R.; PARK, S. Y.; KIM, C. G. Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process. **Environmental Engineering Research**, 26, n. 5, 2021.

ZHANG, G. S.; LIU, Y. F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. **Science of The Total Environment**, 642, p. 12-20, 2018.

ZHANG, M.-h.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.-x.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of The Total Environment**, 670, p. 110-121, 2019/06/20/ 2019.

ZHANG, Z.; CHEN, Y. Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. **Chemical Engineering Journal**, 382, p. 122955, 2020.