

II- UMA REVISÃO DOS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS ORIUNDOS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Ivanilson da Silva de Aquino ⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade de Brasília- UnB. Mestrando pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia-PTARH

Otilie Eichler Vercillo ⁽²⁾

Bacharel em Química pela Universidade de Brasília, Mestre e Doutora em Química, área de concentração Química Orgânica, pela UnB. Professora da Faculdade UnB Planaltina.

Ariuska Karla Barbosa Amorim ⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba, Doutora em Engenharia Civil – área de concentração Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Atualmente é professora do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Endereço ⁽¹⁾: Faculdade de Tecnologia, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF- CEP: 70.910-900- Brasil - Tel: (61) 99268-1844 - e-mail: ivan_aquino10@hotmail.com

⁽²⁾: Área Universitária 01, Vila Nossa Senhora de Fátima, 73345-010, Planaltina, Brasília - DF

⁽³⁾: Faculdade de Tecnologia, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF

RESUMO

Com o contínuo desenvolvimento econômico, os plásticos passaram a ser amplamente utilizados no cotidiano e na indústria, contudo, a gestão de resíduos plásticos se tornou um desafio ambiental fundamental devido à cultura atual associada aos itens plásticos descartáveis, e como consequência, os subprodutos têm se tornado um problema ambiental global e despertaram uma preocupação generalizada sobre os riscos ambientais. Os MPs tornaram-se uma preocupação devido à sua crescente detecção no meio ambiente e potencial impacto nos ecossistemas em decorrência do descarte dos efluentes das estações de tratamento de esgotos. Embora haja pesquisas em andamento sobre a análise de MPs, atualmente não existem métodos padronizados para analisar MPs nas diferentes matrizes ambientais estudadas. Isso se deve em parte ao fato de que os MPs podem assumir várias formas e serem provenientes de uma ampla variedade de fontes, dificultando o estabelecimento de um protocolo único para sua análise. No entanto, existem vários métodos que foram desenvolvidos e usados para analisar MPs em diferentes contextos. Esses métodos incluem inspeção visual, microscopia, espectroscopia e pré-tratamento, entre outros. Esta revisão teve como objetivo discorrer acerca das metodologias mais difundidas análise quali-quantitativa de MPs encontrados em estações de tratamento de esgotos.

PALAVRAS-CHAVE: Microplásticos, Estações de tratamentos de esgotos, Métodos analíticos.

INTRODUÇÃO

A poluição plástica é um problema de alta prioridade que tem recebido atenção crescente durante a última década. Os microplásticos (MPs), apesar de ainda não haver um sistema de classificação comum quanto ao tamanho, podem ser definidos como qualquer partícula sólida sintética ou matriz polimérica, com forma regular ou irregular e com tamanho variando de 1 µm a 5 mm, de origem primária ou secundária de fabricação, que são insolúveis em água (Frias e Nash, 2019). Os MPs primários são intencionalmente fabricados de tamanho microscópico, para serem utilizados como matéria-prima para a produção de têxteis, produtos de cuidados pessoais como esfoliantes faciais e corporais (Lv *et al.*, 2019). Em contraste, os MPs secundários, originam-se da degradação por meio de interações físicas, químicas e biológicas, fotodegradação e ação do intemperismo de macroplásticos. Estes são gerados por meio de processos como a erosão dos pneus durante a condução, a liberação de fibras têxteis sintéticas durante a lavagem de roupas, fragmentação de sacolas, garrafas PET, entre outros (Thompson, 2015; Lusher *et al.*, 2015).

A ocorrência de MPs tem sido mencionada em todo o mundo, enquanto os efeitos de seu acúmulo em organismos aquáticos têm sido relatados em vários estudos e resultam na redução da atividade alimentar, estresse oxidativo, genotoxicidade, atraso no crescimento e morte dos organismos aquáticos (Chae & An, 2017; Paul-Pont, 2018; De Sá, 2018). Alterações físicas ou químicas dos MPs, quando encontrados no meio ambiente, parecem afetar sua absorção e toxicidade (Della Torre *et al.*, 2014). Além disso, a área superficial e as características hidrofóbicas dos MPs são fatores favoráveis que aumentam a adsorção de diferentes poluentes na sua superfície e ainda, como já foi demonstrado, os aditivos podem ser lixiviados durante o ciclo de vida do produto (Horton *et al.*, 2017). Ademais, vários estudos mostraram que eles contêm diferentes poluentes prioritários, como metais pesados, pesticidas organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados e éteres difenílicos polibromados (Hüffer & Hofmann, 2016; Rochman *et al.*, 2013; Karapanagioti *et al.*, 2011).

Atualmente, uma das maiores fontes de MPs são as estações de tratamento de esgotos (ETEs), que são uma forma potencial de os microplásticos chegarem ao ambiente aquático (Talvitie *et al.*, 2017). Embora as ETEs não sejam especialmente planejadas para remover MPs, elas são barreiras definitivas para proteger as fontes naturais de água da poluição antropogênica. Ainda que alguns dos processos de tratamento possam remover MPs aprisionando-os no lodo, os MPs podem ser facilmente transportados para o meio através da aplicação de lodo na agricultura. Nota-se que, atualmente, não existem instalações de tratamento especialmente projetadas para eliminar os MPs em ETEs, e como resultado, as mesmas são ineficientes para remover completamente as MPs das águas residuais antes de serem no ambiente aquático (Sun *et al.*, 2019).

As crescentes preocupações com as partículas de MPs em diversos ambientes levaram a um crescimento dos estudos visando quantificar os MPs no meio ambiente e seus efeitos nos organismos. No entanto, a falta de métodos universais e validados levou a uma ampla gama de abordagens analíticas, comprometendo uma interpretação em larga escala dos resultados atuais.

Os MPs são classificados como contaminantes emergentes, ou seja, materiais que ainda não possuem padrões legais e, portanto, ainda não existem rotinas estabelecidas de monitoramento nas estações de tratamento de esgoto. A falta de regulamentação e metodologias específicas para investigar a presença destes poluentes estão sendo cada vez mais debatidas. Os estudos nesta área ainda são incipientes, porém é necessário o desenvolvimento de pesquisas possibilitando quantificar os níveis de contaminação nos ambientes aquáticos.

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

O objetivo da presente revisão é avaliar os diferentes métodos que têm sido empregados para a identificação e quantificação de MPs, visando a sua aplicação em efluentes de estações de tratamento de esgotos do Distrito Federal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi realizada uma extensa revisão da literatura usando bancos de dados como Web of Science, SpringerLink, ScienceDirect e os volumes publicados da revista Environmental Science & Technology.

Nesta revisão, foi adotado uma perspectiva ampla e focada metodologicamente usando as palavras-chave: MPs, métodos analíticos, caracterização, quantificação e estações de tratamento de esgotos, buscando fornecer uma visão geral dos progressos recentes em métodos analíticos empregados na análise e quantificação de MPs.

RESULTADOS OBTIDOS

Apesar da crescente preocupação com a poluição por MPs, não existe um método padrão que seja aceito e aplicado globalmente para a detecção de MPs. Entretanto, a detecção de MPs em ETEs geralmente contém cinco etapas, ou seja, coleta de amostras, pré-tratamento, extração dos MPs, caracterização e quantificação

(Figura 1). Diferentes técnicas podem ser aplicadas de acordo com as características da amostra, uma vez que os MPs podem estar presentes tanto no esgoto quanto no lodo de esgoto.

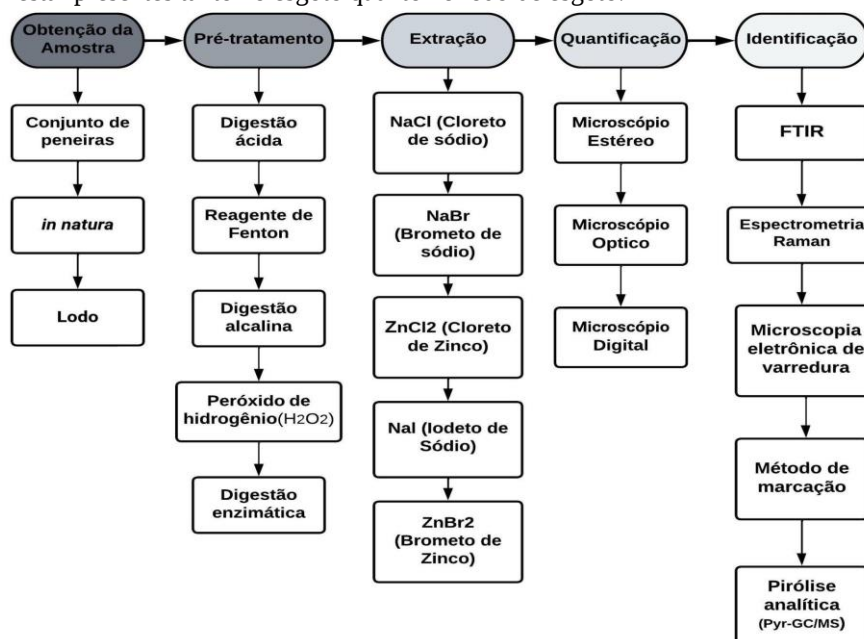


Figura 1: Etapas de análise de MPs em amostras de efluentes.

A análise de MPs em esgotos sanitários ainda é um grande desafio uma vez que são substratos ambientais complexos e ricos em matéria orgânica. Os métodos atuais usados para determinar os MPs apresentam inconsistências, incluindo as unidades utilizadas para expressar as concentrações de MPs, padrões de variabilidade espacial, como por exemplo o tipo de afluente, temporal, como por exemplo as estações do ano, influência de fatores ambientais e controle de contaminação das amostras, isso leva a dados de difícil comparação entre diferentes estudos, bem como a preocupações se os resultados representam de forma efetiva os níveis de contaminações por MPs.

A ausência de uma padronização é um obstáculo em estudos de remoção de MP em estações de tratamento de esgotos, pois existem diversas metodologias propostas, algumas apresentam resultados com maior eficiência, porém requerem maior complexidade de execução, bem como são, em muitos casos, economicamente inviáveis. Dessa forma, torna-se importante o conhecimento e detalhamento das etapas de identificação quali-quantitativas dos MP em amostras de esgotos sanitários e lodos gerados em ETE.

AMOSTRAGEM DE MP EM EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Os MPs em ETEs são distribuídos de forma heterogênea nos efluentes líquidos e lodos nos diferentes processos e operações. Embora não existam métodos padronizados para amostragem de MPs em ETEs, várias metodologias têm sido aplicadas com sucesso, incluindo amostras não discretas como por exemplo, bombeamento contínuo acoplado a filtração (conjunto de peneiras) in situ e discretas, que são coletadas manualmente ou com um amostrador automático, como evidenciado na Tabela 1 (Gao *et al.*, 2023).

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

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

O monitoramento desse procedimento é importante uma vez que efluentes constituídos com alta carga orgânica tendem a bloquear rapidamente as peneiras. Além da desvantagem do bloqueio da peneira, a morfologia da micropartícula também influencia o processo de separação. As microfibras, por possuírem uma alta relação comprimento/espessura, podem ser retidas horizontalmente na peneira ou passar longitudinalmente para uma peneira de abertura menor. Para obter resultados mais homogêneos e com menos erros de quantificação e separação, a etapa de amostragem deve ser bem avaliada e estabelecida de forma a fornecer dados reprodutíveis e comparáveis (Ziajahromi *et al.*, 2017).

Tabela 1- Método de amostragem relatado, equipamentos e locais de amostragem de esgoto e lodo em ETEs.

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

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

MÉTODOS UTILIZADOS PARA A DIGESTÃO DOS RESÍDUOS ORGÂNICOS DA SUPERFÍCIE DOS MICROPLÁSTICOS

Em amostras obtidas de ETEs, particularmente amostras de lodo, a superfície dos MPs pode conter uma alta concentração matéria orgânica e substâncias inorgânicas, aderidas. A digestão da matriz ambiental, para remoção da matéria orgânica e inorgânica aderidas, é essencial para uma identificação mais precisa, uma vez que a matéria orgânica pode muitas vezes ser confundida com MPs (por exemplo, fragmentos de algas mais escuros em matrizes oriundas de ambientes aquáticos), levando à superestimação das concentrações ambientais e aumentando o número de partículas sujeitas a análises posteriores, o que pode reduzir a taxa de sucesso para a identificação de MPs (Devriese *et al.*, 2015).

Atualmente, os agentes de digestão utilizados são, principalmente, ácidos fortes, alcalinizantes fortes, oxidantes e enzimas. A digestão ácida consiste na digestão da matéria orgânica em temperatura elevada para acelerar o processo. Os reagentes comumente usados incluem ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido perclórico (HClO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄).

O uso de ácidos no processo de digestão gera a possibilidade de destruir e danificar os polímeros devido à agressividade dos agentes ácidos e aquecimento aplicado antes do processo de hidrólise. Em um estudo foi constatado que a poliamida (PA) pode ser totalmente destruída por 5 M HCl/HNO₃ a 60°C por 24 horas (Li *et*

al., 2020). Dessa forma, deve haver o estabelecimento da concentração e da temperatura ótimas a serem usadas para remover eficientemente o material biológico em um período de tempo razoável (He *et al.*, 2018).

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

Os processos oxidativos incluindo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e reagente de Fenton (H_2O_2 + catalisador férrico) são comumente usadas para digestão de efluentes de esgotos e amostras de lodo porque têm mais vantagens do que ácidas ou alcalinas nas mesmas condições de reação (tempo e temperatura de reação), incluindo remoção orgânica maior e mais rápida e menor degradação para os MPs (Kang *et al.*, 2020).

O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente e bem conhecido usado para a remoção de material orgânico. Segundo Gies *et al.* (2018) H_2O_2 em uma concentração de 30% quando adicionado à amostra digere a matéria orgânica com efeito mínimo sobre o polímero plástico em 7 dias. No entanto, ao aumentar a concentração de H_2O_2 para 35%, o tempo necessário para a digestão completa de todos os tipos de material biogênico foi de 7 dias com efeito simultâneo na natureza do conteúdo de MPs (Cole *et al.*, 2014).

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

As enzimas têm sido usadas em muitos estudos para degradar ou hidrolisar tecidos biológicos, pois não distorcem ou degradam os polímeros plásticos, ao contrário da digestão química. No entanto, a digestão enzimática também é um procedimento demorado e cada enzima trabalha em seu pH ideal e condição de temperatura que tem que ser monitorados e mantidos durante o experimento. Alguns exemplos de enzimas utilizadas no processo de digestão enzimática são celulase, lipase, quitinase, protease, proteinase-K (Tirkey & Upadhyay, 2021). A Tabela 2 resume os diferentes processos de digestão utilizados na literatura.

Tabela 2. Técnicas comumente utilizadas para a digestão da matéria orgânica aderidas em microplásticos.

Processo de digestão	Vantagens	Desvantagens	Referência
Hidrólise ácida (HNO_3 , $HClO_4$, HCl)	Garantir a destruição de detritos naturais e materiais biológicos que limitam a identificação de MPs.	Possibilidade de destruir e danificar algum tipo de polímero devido à agressividade dos agentes ácidos e aquecimento aplicado antes do processo de hidrólise.	Li <i>et al.</i> , (2020)
Hidrólise alcalina ($NaOH$, KOH)	Garantir a destruição de detritos naturais e materiais biológicos que limitam a identificação de MPs.	A perda de amostra é causada pela solução alcalina afetando a precisão dos resultados.	Cole <i>et al.</i> , (2014)
Digestão por peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	Um método simples e comum para a destruição de impurezas e identificação de MPs.	Longo tempo de operação chegando a 10 dias com base na quantidade de matéria orgânica.	Lv <i>et al.</i> , (2019)
Digestão por reação de Fenton (H_2O_2 + catalisador férrico)	Tempo de reação curto onde a ativação do peróxido pode ocorrer em temperatura e pressão ambiente. O controle do pH é um parâmetro crítico neste tipo de digestão.	Verificou-se que temperaturas superiores a 60 °C fundiam MPs.	Carr <i>et al.</i> , (2016)

	Possibilidade de combinar a reação de Fenton com catalisadores e calor.		
Digestão enzimática	Nenhuma degradação de MPs foi observada.	Possível risco de contaminação devido ao longo período de reação e múltiplas etapas necessárias.	Alvim <i>et al.</i> , (2020)

MÉTODOS ADOTADOS PARA SEPARAÇÃO POR DENSIDADE DOS MPS

A metodologia de separação baseada em densidade é o método mais confiável e comumente usados para separar MPs de águas residuárias e lodos (Quinn *et al.*, 2017). A densidade das partículas se difere dos tipos de MPs ou do processo de fabricação, permitindo a classificação das partículas umas das outras com base nas diferenças de densidade. Geralmente, para fornecer fluidez, a solução salina de alta densidade é aplicada como meio de extração para equilibrar a recuperação das partículas (Tabela 3).

Tabela 3. Diferentes sais usados para o método de separação por densidade.

Produto	Vantagens	Desvantagens	Referência
NaCl	Recuperação fácil econômica de poliestireno, poliamida, polipropileno, cloreto de polivinila e polietileno Seguido por separação FTIR/Raman.	Cloreto de polivinila e tereftalato de polietileno não removidos. Múltiplas lavagens para recuperação, demorado.	Quinn <i>et al.</i> , (2017)
NaI	Fácil metodologia Maior densidade que o NaCl Recupera poliestireno, poliamida e policloreto de vinil	Caro. Enegrece o filtro de celulose. Difícil para classificação visual.	Claessens <i>et al.</i> , (2013)
ZnCl₂	Recupera poliamida, poliestireno, cloreto de polivinila, tereftalato de polietileno, polietileno e polipropileno A	Perigoso e corrosivo.	Maes <i>et al.</i> , (2017)
ZnBr₂	Metodologia fácil. Custo-benefício. Taxas de recuperação de 99%. Recupera polipropileno, polietileno de baixa densidade, polietileno, polietileno de alta densidade, poliestireno, cloreto de polivinila, tereftalato de polietileno e poliamida.	Perigoso para o meio ambiente, caro.	Quinn <i>et al.</i> , (2017)

Obs: Requer filtração como última etapa do pré-tratamento, e geralmente é empregada filtração com membrana de fibra de vidro, filtração com membrana de policarbonato, filtração com membrana de nitrato de celulose.

PRINCIPAIS MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA IDENTIFICAR E QUANTIFICAR OS MICROPLÁSTICOS DE AMOSTRAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

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

A identificação visual é o método mais amplamente utilizado, que inicialmente seleciona diretamente as partículas (1-5 mm) e algumas partículas suspeitas das amostras da mistura. Tem a vantagem de processar um grande número de amostras rapidamente e obter facilmente as propriedades físicas dos MPs, incluindo cor,

forma e tamanho. No entanto, diferentes padrões de diferentes discriminadores e pré-tratamento inadequado, podem resultar em superestimação da quantidade que é a maior desvantagem desse método (Turan *et al.*, 2021).

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

A pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (Pyr-GC-MS) é uma técnica que decompõe termicamente as grandes moléculas de alto peso molecular de uma amostra por meio de clivagem mediada por calor na presença de uma atmosfera inerte, ou vácuo, para criar um conjunto de porções menores de baixo peso molecular. A composição dessas porções é posteriormente determinada por espectrometria de massa (MS) e fornece informações características quanto à composição estrutural das amostras de moléculas grandes de alto peso molecular, permitindo assim que a composição da amostra seja identificada (Crawford e Quinn, 2017).

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

Para identificação de MPs também é utilizada a espectroscopia Raman, que é uma técnica de espectroscopia vibracional que fornece informações na forma de espectros vibracionais, com base na dispersão inelástica da luz. O espectro obtido é como uma impressão digital da estrutura química, que permite a identificação das partículas presentes na amostra (Araujo *et al.*, 2018). Ele tem melhor resolução espacial para amostras minúsculas, é altamente sensível a grupos funcionais não polares, as bandas espectrais são estreitadas e possui baixa interferência devido à água, esses são alguns benefícios da espectroscopia Raman sobre as técnicas de FTIR (Elert *et al.*, 2017). A microespectroscopia Raman tem a capacidade de detectar MPs tão pequenos quanto 1 µm e fornecer suas características químicas e estruturais, o que não é possível com outras técnicas espectroscópicas (Crawford & Quinn, 2017). Na Tabela 4 é apresentado um resumo para todas as técnicas de identificação mencionadas acima em relação às suas vantagens e desvantagens.

Tabela 4. Técnicas analíticas comumente usadas para análise de microplásticos.

Método de identificação	Vantagens	Desvantagens	Referência
Técnicas baseadas em análises visuais	Técnica simples, barata e rápida para a identificação de MPs com tamanho de partícula entre 1–5 mm.	Não pode ser usado independentemente para identificação de MPs. Falta de dados sobre a composição química das MPs. Os resultados são subjetivos e variam de acordo com o examinador.	Free <i>et al.</i> , (2014)

FTIR	Não destrutivo. Quantidade mínima de amostra. Nenhuma preparação prévia da amostra é necessária. Detectar tamanho de partícula > 10–20 µm. Fornece informações sobre distribuição de tamanho de partícula.	Muito caro. Trabalhoso e exigente. Demorado. Dificuldades em analisar sinais na presença de contaminantes.	Turan <i>et al.</i> , (2021)
Espectrometria Raman	Não destrutivo para plásticos. Útil para plásticos menores (1–20 µm). Mapeamento químico rápido.	Impurezas biológicas orgânicas e inorgânicas dificultam a identificação de MPs devido à interferência da fluorescência.	Collard <i>et al.</i> , (2015)
Métodos baseados em térmica (Pyr-GC/MS)	Sistema totalmente automatizado A preparação da amostra não é necessária. Capaz de detectar MPs independentemente de seu tamanho e formas.	Dificuldades na interpretação de dados em amostras complexas. Incapaz de detectar aditivos inorgânicos. Destrutivo.	Funck <i>et al.</i> , (2020)
Microscopia eletrônica de varredura	Imagens de alta resolução.	A amostra precisa de revestimento em alto vácuo.	Wang <i>et al.</i> , (2017)
Método de marcação (vermelho do nilo)	Simple e permite a triagem rápida de MPs com baixo custo.	Partículas orgânicas também podem ser manchadas devido à superestimação da abundância de MPs.	Hengstmann e Fischer (2019)

CONCLUSÕES

A partir do exposto, é possível concluir que há um grande desafio para estabelecer uma abordagem padrão para a análise de MPs que inclui desde técnicas de amostragem, tratamento das amostras e detecção qualitativa dos MP de forma a garantir maior representatividade e possibilidade de comparação entre estudos e entre diferentes sistemas de tratamento, bem como a proposição de tecnologias que visem a remoção dos MP em ETE. Apesar dos intensos esforços que têm sido direcionados para a elaboração de metodologias de separação, quantificação e identificação desses poluentes, nenhum protocolo padrão ainda é aplicado nas ETEs. Portanto, a determinação de protocolos eficientes e rápidos para o estudo de MPs é extremamente importante, sempre considerando etapas que avaliam a contaminação cruzada, seja no transporte de amostras ou durante a análise. Além disso, a padronização de tamanhos (peneiramento, redes e filtros), digestão química (ácida, básica, peroxidação ou outra), separação por densidade (melhor solução a ser utilizada), separação visual (adição de corantes) e técnicas analíticas para identificação química do polímero, precisam ser otimizados e aplicados de maneira unificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVIM, C. B., MENDOZA-ROCA, J. A., & BES-PIÁ, A. Wastewater treatment plant as microplastics release source—quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management*, v. 255, p. 109739, 2020.
2. ARAUJO, C. F., NOLASCO, M. M., RIBEIRO, A. M., & RIBEIRO-CLARO, P. J. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water research*, v. 142, p. 426-440, 2018.
3. CARR, S. A., LIU, J., & TESORO, A. G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water research*, v. 91, p. 174-182, 2016.

4. CHAE, YOEOUN; AN, YOUN-JOO. Effects of micro-and nanoplastics on aquatic ecosystems: Current research trends and perspectives. *Marine pollution bulletin*, v. 124, n. 2, pág. 624-632, 2017.
5. CLAESSENS, M., VAN CAUWENBERGHE, L., VANDEGEHUCHTE, M. B., & JANSSEN, C. R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine pollution bulletin*, v. 70, n. 1-2, p. 227-233, 2013.
6. COLE, M., WEBB, H., LINDEQUE, P. K., FILEMAN, E. S., HALSBAND, C., & GALLOWAY, T. S. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific reports*, v. 4, n. 1, pág. 1-8, 2014.
7. COLLARD, F., GILBERT, B., EPPE, G., Parmentier, E., & Das, K. Detection of anthropogenic particles in fish stomachs. *Archiv Environ Contam Toxicol*, v. 69, p. 331-339, 2015.
8. CRAWFORD, C. B., & QUINN, B. (2017). *Microplastic pollutants*. Elsevier Limited.
9. DE SÁ, L. C., OLIVEIRA, M., RIBEIRO, F., ROCHA, T. L., & FUTTER, M. N. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *The Science of the Total Environment*, v. 645, p. 1029-1039, 2018.
10. DELLA TORRE, C., BERGAMI, E., SALVATI, A., FALERI, C., CIRINO, P., DAWSON, KA, & CORSI, I. Accumulation and embryotoxicity of polystyrene nanoparticles at early stage of development of sea urchin embryos *Paracentrotus lividus*. *Environmental science & technology*, v. 48, n. 20, pág. 12302-12311, 2014.
11. DEVRIESE, L. I., VAN DER MEULEN, M. D., MAES, T., BEKAERT, K., PAUL-PONT, I., FRÈRE, L., & VETHAAK, A. D. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area. *Marine pollution bulletin*, v. 98, n. 1-2, pág. 179-187, 2015.
12. ELERT, AM, BECKER, R., DUEMICHEN, E., EISENTRAUT, P., FALKENHAGEN, J., STURM, H., & BRAUN, U. Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them and why asking the right question before measurements is important? *Environmental Pollution*, v. 231, p. 1256-1264, 2017.
13. FREE, CM, JENSEN, OP, MASON, SA, ERIKSEN, M., WILLIAMSON, NJ E BOLDGIV, B. High levels of microplastic pollution in a large remote mountain lake *Marine pollution bulletin*, v. 85, n. 1, p. 156-163, 2014.
14. FRIAS, JP, & NASH, R. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine pollution bulletin*, v. 138, p. 145-147, 2019.
15. FUNCK, M., YILDIRIM, A., NICKEL, C., SCHRAM, J., SCHMIDT, TC, & TUERK, J. Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC-MS. *Methods X*, v. 7, p. 100778, 2020.
16. GAO, Z., CHEN, L., CIZDZIEL, J., & HUANG, Y. Research progress on microplastics in wastewater treatment plants: A holistic review. *Journal of Environmental Management*, v. 325, p. 116411, 2023.
17. 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*, v. 133, p. 553-561, 2018.
18. HENGSTMAN E. & FISCHER EK. Nile red staining in microplastic analysis-proposal for a reliable and fast identification approach for large microplastics. *Environmental monitoring and assessment*, v. 191, p. 1-9, 2019.
19. 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*, v. 46, n. 6, pág. 3060-3075, 2012.
20. HORTON, A. A., WALTON, A., SPURGEON, D. J., LAHIVE, E., & SVENDSEN, C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the total environment*, v. 586, p. 127-141, 2017.
21. HÜFFER, T., & HOFMANN, T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental pollution*, v. 214, p. 194-201, 2016.
22. KANG, P., JI, B., ZHAO, Y., & WEI, T. How can we trace microplastics in wastewater treatment plants: A review of the current knowledge on their analysis approaches. *Science of the Total Environment*, v. 745, p. 140943, 2020.
23. KÄPLER, A., FISCHER, D., OBERBECKMANN, S., SCHERNEWSKI, G., LABRENZ, M., EICHHORN, K. J., & VOIT, B. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 408, p. 8377-8391, 2016.

24. KARAPANAGIOTI, HK, ENDO, S., OGATA, Y., & TAKADA, H. Diffuse pollution by persistent organic pollutants as measured in plastic pellets sampled from various beaches in Greece. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, n. 2, pág. 312-317, 2011.
25. LI, X., CHEN, L., JI, Y., LI, M., DONG, B., QIAN, G., & DAI, X. Effects of chemical pre-treatments on the extraction of microplastics in sewage sludge and their physicochemical characteristics. *Water Research*, 171, 115379.
26. LONG, Z., PAN, Z., WANG, W., REN, J., YU, X., LIN, L. & JIN, X. Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. *Water Research*, v. 155, p. 255-265, 2019.
27. LV, X., DONG, Q., ZUO, Z., LIU, Y., HUANG, X., & WU, W. M. Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *Journal of Cleaner Production*, v. 225, p. 579-586, 2019.
28. MAES, T., JESSOP, R., WELLNER, N., HAUPT, K., & MAYES, A. G. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, pág. 44501, 2017.
29. MAHON, A. M., O'CONNELL, B., HEALY, M. G., O'CONNOR, I., OFFICER, R., NASH, R., & MORRISON, L. Microplastics in sewage sludge: effects of treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 2, pág. 810-818, 2017.
30. MICHIELSEN, M. R., MICHIELSEN, E. R., NI, J., & DUHAIME, M. B. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 2, n. 6, pág. 1064-1073, 2016.
31. MILOJEVIC, N., & CYDZIK-KWIATKOWSKA, A. Agricultural use of sewage sludge as a threat of microplastic (Mp) spread in the environment and the role of governance. *Energies*, v. 14, n. 19, pág. 6293, 2021.
32. PAUL-PONT, I., TALLEC, K., GONZALEZ-FERNANDEZ, C., LAMBERT, C., VINCENT, D., MAZURAIS, D., & HUVET, A. Constraints and priorities for conducting experimental exposures of marine organisms to microplastics. *Frontiers in Marine Science*, v. 5, p. 252, 2018.
33. QIU, Q., TAN, Z., WANG, J., PENG, J., LI, M., & ZHAN, Z. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 176, p. 102-109, 2016.
34. QUINN, B., MURPHY, F., & EWINS, C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods*, v. 9, n. 9, pág. 1491-1498, 2017.
35. ROCHMAN, CM, HOH, E., HENTSCHEL, BT, & KAYE, S. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris. *Environmental science & technology*, v. 47, n. 3, p. 1646-1654, 2013.
36. SUN, J., DAI, X., WANG, Q., VAN LOOSDRECHT, MC, & NI, BJ. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water research*, v. 152, p. 21-37, 2019.
37. TALVITIE, J., HEINONEN, M., PÄÄKKÖNEN, J. P., VAHTERA, E., MIKOLA, A., SETÄLÄ, O., & VAHALA, R. Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology*, v. 72, n. 9, pág. 1495-1504, 2015.
38. TALVITIE, J., MIKOLA, A., KOISTINEN, A., & SETÄLÄ, O. Solutions to microplastic pollution–Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water research*, v. 123, p. 401-407, 2017.
39. TIRKEY, A., & UPADHYAY, L. S. B. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, v. 170, p. 112604, 2021
40. TURAN, N. B., ERKAN, H. S., & ENGIN, G. O. Microplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, fate and identification. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 146, p. 77-84, 2021.
41. WANG, W., & WANG, J. Investigation of microplastics in aquatic environments: an overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 108, p. 195-202, 2018.
42. WANG, W., NDUNGU, A. W., LI, Z., & WANG, J. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of the Total Environment*, v. 575, p. 1369-1374, 2017.
43. XU, X., HOU, Q., XUE, Y., JIAN, Y., & WANG, L. Pollution characteristics and fate of microfibers in the wastewater from textile dyeing wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, v. 78, n. 10, pág. 2046-2054, 2018.

44. ZIAJAHROMI, S., NEALE, PA, RINTOUL, L., & LEUSCH, FD. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: developing a new approach to sampling wastewater-based microplastics. *Water research*, v. 112, p. 93-99, 2017. HE, D., LUO, Y., LU, S., LIU, M., SONG, Y., & LEI, L. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 109, p. 163-172, 2018.