

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA

Lorena Alves Rodrigues

**Processo de oxidação eletrolítica a plasma (*PEO*) como alternativa para
remediação de microplásticos**

plasma electrolytic oxidation (PEO) process as an alternative for microplastic
remediation

Sorocaba - SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA

Lorena Alves Rodrigues

**Processo de oxidação eletrolítica a plasma (*PEO*) como alternativa para
remediação de microplásticos**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Licenciada em
Química pela Universidade Federal de
São Carlos - (UFSCar).

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho
Strixino

Coorientação: Prof. Dr. Walter Ruggeri
Waldman

Sorocaba - SP
2023

Rodrigues, Lorena Alves

Processo de oxidação eletrolítica a plasma (PEO) como alternativa para remediação de microplásticos / Lorena Alves Rodrigues -- 2023.
63f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Banca Examinadora: Profa. Dra. Marystela Ferreira,

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva

Bibliografia

1. Remediação de microplásticos. I. Rodrigues, Lorena Alves. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS

Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780

Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 15/2023/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

LORENA ALVES RODRIGUES

**PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO) COMO
ALTERNATIVA PARA REMEDIAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 16 de agosto de 2023

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino
Coorientador	Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman
Membro da Banca 1	Profa. Dra. Marystela Ferreira
Membro da Banca 2	Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Trivinho Strixino, Docente**, em 16/08/2023, às 14:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marystela Ferreira, Docente**, em 16/08/2023, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adriana de Oliveira Delgado Silva, Docente**, em 16/08/2023, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Walter Ruggeri Waldman, Docente**, em 17/08/2023, às 08:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1127699** e o código CRC **3082736E**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o
Processo nº 23112.022328/2023-10

SEI nº 1127699



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS

Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP
18052-780

Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-ADP nº 15/2023/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Ata da Defesa Pública (GDP-TCC-ADP)

Aos dezesseis dias do mês de agosto de 2023, por meio de videoconferência, realizou-se a Defesa Pública do Trabalho de Conclusão de Curso do (a) estudante Lorena Alves Rodrigues do Curso de Licenciatura em Química - QL-so da Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, devidamente matriculado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, perante a Banca Examinadora, composta pelos (as) Professores (as) Francisco Trivinho Strixino, Walter Ruggeri Waldman, Marystela Ferreira e Adriana de Oliveira Delgado Silva segundo o estabelecido nas Normas para apresentação de Trabalho de Conclusão do Curso.

Após a apresentação e arguições, a Banca deliberou, segundo os critérios estabelecidos nas normas supracitadas:

Nome do Docente	Função	Nota
Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino	Orientador	10,0
Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman	Coorientador	10,0
Profa. Dra. Marystela Ferreira	Membro da Banca 1	10,0
Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva	Membro da Banca 2	10,0

Com isso, o Trabalho foi considerado Aprovado , com nota final 10,0.

Sorocaba, 16 de agosto de 2023.

	Documento assinado eletronicamente por Francisco Trivinho Strixino, Docente , em 16/08/2023, às 16:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015 .
	Documento assinado eletronicamente por Adriana de Oliveira Delgado Silva, Docente , em 16/08/2023, às 16:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015 .
	Documento assinado eletronicamente por Marystela Ferreira, Docente , em 16/08/2023, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015 .
	Documento assinado eletronicamente por Walter Ruggeri Waldman, Docente , em 17/08/2023, às 08:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015 .
	A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufscar.br/autenticacao , informando o código verificador 1127709 e o código CRC E565B05B .

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.022328/2023-10

SEI nº 1127709

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Ata, versão de 02/Agosto/2019

“Viver é partir, voltar e repartir”.

(Emicida)

AGRADECIMENTOS

Nessa jornada de muitos percalços, agradeço à minha espiritualidade por me manter resiliente e firme no objetivo, mesmo caindo, me reerguendo todas as mais de mil vezes. Agradeço aos meus pais, Sirlene e Luiz, que me incentivaram desde o início da vida a seguir no caminho da educação, mesmo que não tiveram essa oportunidade.

Agradeço ao meu namorado, à toda minha família e amigos (Brodís e QuímiCats) por serem refúgio no caos, é tudo por vocês. Aos meus amigos do Programa Futuro Cientista, por caminharem comigo no propósito de levar ciência para todos.

Ao corpo docente da UFSCar, pelos incríveis ensinamentos e zelo ao lecionar, vocês são minha motivação diária para seguir na carreira acadêmica. Aos grupos de pesquisa GPSM-Nano, GPPP e os professores Dr. Francisco Trivinho Strixino e Dr. Walter Ruggeri Waldman pela paciência e parceria no desenvolvimento desta pesquisa, sempre buscando respostas juntos e me mostrando o caminho.

À UFSCar, por todas as oportunidades e vivências que me proporcionou, me tornando quem sou hoje, muito obrigada.

RESUMO

O mundo bateu seu recorde de produção de plásticos em 2021. Neste tópico, os microplásticos (MP) tornaram-se recentemente um dos quatro principais problemas ambientais globais devido à sua abundância em ambientes terrestres e aquáticos e potencial tóxico para a natureza. Por ser onipresente, a degradação e remediação deste material é uma preocupação que vem ocorrendo na comunidade científica no âmbito do desenvolvimento de técnicas químicas, em particular, os Processos Oxidativos Avançados (POAs). No presente trabalho, o processo de oxidação eletrolítica de plasma (*PEO*) foi utilizado na tentativa de remediar microplásticos de polipropileno (PP) e de tinta azul (PT). Foram utilizados eletrodos de alumínio (98,7%) imersos em solução eletrolítica de silicato de sódio 0,1 mol/L contendo aproximadamente 0,15 g de microplásticos. O processo ocorreu sob agitação constante em um agitador magnético e uma densidade de corrente ajustada em 20 mA/cm² por 90 minutos. Micrografias e dados de análise composicional foram utilizados através de EDS, obtidos pelo Microscópio Eletrônico de Varredura e imagens do Microscópio Óptico para analisar a mudança na superfície dos microplásticos e eletrodos. Uma análise dos eletrólitos antes e depois do processo de *PEO* também foi realizada usando Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para identificar se partículas ou outras substâncias foram movidas do MP para o meio eletrolítico. Os resultados sugeriram alterações na superfície dos microplásticos. Porém, diante dos resultados, não é possível afirmar que o processo de *PEO* causou alguma alteração ou se são interferências apenas dos parâmetros físicos (temperatura, agitação, filtração). Porém, ao analisar a superfície do óxido formado nos eletrodos, foi encontrado carbono condutor, sugerindo que este foi formado a partir dos tratamentos realizados em contato com as amostras de PP e PT. Apesar da interação entre MP e eletrodo, não foi possível identificar, a partir das curvas de análise FTIR, mudanças significativas no eletrólito pelo processo *PEO* com as amostras.

Palavras-chave: *PEO*; remediação; microplásticos; plásticos

ABSTRACT

The world broke its plastics production record in 2021. In this topic, microplastics (PM) have recently become one of the top four global environmental problems due to their abundance in terrestrial environments and aquatic and toxic potential for nature. Because it is omnipresent, the degradation and remediation of this material is a concern that has been taking place in the scientific community in the development of chemical techniques, in particular, the Advanced Oxidative Processes (AOPs). In the present work, the plasma electrolytic oxidation (PEO) process was used in an attempt to remediate polypropylene (PP) and blue ink (PT) microplastics. Aluminum electrodes (98,7%) immersed in an electrolytic solution of 0.1 mol/L Sodium Silicate containing approximately 0.15 g of microplastics were used. The process occurred under constant stirring on a magnetic stirrer and a current density set at 20 mA/cm² for 90 minutes. Micrographs and compositional analysis data were used through EDS, obtained by the Scanning Electron Microscope and images from the Optical Microscope to analyze the change in the surface of the microplastics and electrodes. An analysis of the electrolytes before and after the PEO process was also performed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to identify whether particles or other substances were moved from the PM to the electrolytic medium. The results suggested alterations in the surface of the microplastics. However, from the view of the results, it is not possible to affirm that the PEO process caused any alteration or if these are interferences only of the physical parameters (temperature, agitation, filtration). However, when analyzing the surface of the oxide formed on the electrodes, inorganic carbon was found, suggesting that this was formed from the treatments carried out in contact with the PP and PT samples. Despite the interaction between PM and electrode, it was not possible to identify, from the FTIR analysis curves, significant changes in the electrolyte by the PEO process with the samples.

Keywords: PEO; remediation; microplastics; plastics

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	13
2.OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1. MICROPLÁSTICOS	16
3.1.1. O que são e onde estão?.....	16
3.1.2. Microplásticos como um problema ambiental.....	18
3.1.3. Técnicas de remediação de microplásticos.....	21
3.2. OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (<i>PEO</i>)	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	27
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
4.2.1. Preparo e caracterização da solução eletrolítica	27
4.2.2. Pré-tratamento e montagem do aparato experimental para <i>PEO</i>	27
4.2.3. Montagem do aparato experimental para produção da amostra Controle de microplásticos PP e PT	29
4.2.4. Montagem do aparato experimental para produção da amostra Controle do eletrodo	30
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
4.3.1. Caracterização dos eletrodos de trabalho e microplásticos	31
4.3.2. Caracterização do eletrólito	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. ANÁLISE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA	32
5.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO <i>PEO</i> NA REMEDIAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS	35
6. CONCLUSÃO	46
7.REFERÊNCIAS	47
8.APÊNDICES	57

1. INTRODUÇÃO

Devido a ampla gama de aplicações dos plásticos, estes vem batendo recordes de produção: após a estagnação em 2020 devido a pandemia de COVID-19, a produção global de plásticos atingiu a marca de 390.7 milhões de toneladas em 2021, sendo sua maior parte (19%) o polipropileno (PP) (Plasticseurope, 2022). O processo de degradação natural destes plásticos é lento e causa a fragmentação em partículas muito pequenas, com tamanhos de escala micrométrica e milimétrica, gerando tão intensa preocupação ambiental no âmbito mundial que tornou-se um dos quatro principais problemas ambientais globais, junto com a destruição da camada de ozônio, mudança climática global e acidificação dos oceanos (Li, et al., 2020). O primeiro relato abordando a presença dessas partículas plásticas foi publicado nos Estados Unidos, em 1972, mesmo ano em que partículas de polietileno e polipropileno foram encontradas no litoral brasileiro mas, como durante a década de 70 estas partículas ainda não eram vistas como um problema, houve pouca publicação científica sobre o tema. Com o aumento da identificação de tais fragmentos plásticos em diferentes ecossistemas, essa temática ganhou destaque e o termo *microplástico* (MP) foi criado em 2004 (Montagner, et al., 2021).

Assim, os microplásticos já foram encontrados desde o local mais profundo do oceano, a Fossa das Marianas (Jamieson, et al., 2019), até a montanha mais alta do planeta, o Monte Everest (Napper, et al., 2020), regiões consideradas inalcançáveis até então pelo difícil acesso e longa distância dos centros industriais, evidenciando a facilidade com que tais partículas podem ser transportadas e acumuladas em diferentes ambientes. Estudos mostram concentrações de MP entre 80,3 a 1075,6 partículas.kg⁻¹ em solos de áreas agrícolas provenientes da degradação de filmes plásticos, normalmente polietileno (PE), utilizado para proteção da plantação. Ainda na contaminação nos solos por MP na agricultura, a aplicação de lodo como fertilizante orgânico é um forte vetor, visto que essa fração do tratamento de esgoto é onde os MP ficam retidos com maior concentração após o tratamento de água. Estudos realizados em estações de tratamento de esgoto da Dinamarca estimam concentrações superiores a 18 mil partículas de MP L⁻¹ d⁻¹ nesse tipo de efluente (Montagner, et al., 2021).

A preocupação se intensifica ainda mais quando trata-se da contaminação aquática: aproximadamente 13 milhões de toneladas de resíduos plásticos são despejados nos oceanos, lagos e rios anualmente e, caso nenhuma mudança seja feita, estima-se que em 2025 essa quantidade acumulada chegue a 250 milhões de toneladas (Brito, 2022). Lidar com essa

questão possui desafios não somente ambientais, mas econômicos e de saúde pública, tornando-o complexo devido a necessidade de esforços envolvendo diferentes eixos da sociedade. Durante a Rio+20, o tema mais votado online pela plataforma Oceanos dos Diálogos para o Desenvolvimento Sustentável foi “o lixo marinho”, sendo a contaminação plástica pautada no item 163 do tópico Oceanos e Mares, do documento final da conferência “Rio+20: The future we want”, apresentando os impactos negativos desses contaminantes e assumindo o compromisso de agir para reduzir a incidência dos mesmos até 2025 (United Nations, 2012). Em 2021, a Organização das Nações Unidas (ONU) retomou a pauta, declarando o período de 2021 a 2030 como a Década da Ciência Oceânica para o Desenvolvimento Sustentável (UNESCO, 2021).

Essa preocupação com a contaminação dos MP cresce significativamente visto que, devido ao seu tamanho, são facilmente ingeridos, inalados ou absorvidos por animais, seres humanos e plantas. Nos mamíferos, essa contaminação pode afetar o sistema digestivo, interrompendo o microbioma e induzindo a inflamação intestinal (Li, et al., 2020), aumentando a bactérias potencialmente patogênicas, gerando disfunção metabólica e sintomas que se assemelham a sintomas comuns em doenças humanas, como diabetes, obesidade ou doença hepática crônica (Weiss e Hennet, 2017). Não se sabe muito sobre a influência do MP à saúde humana, porém, estudos já os identificaram no nosso corpo, como no sistema sanguíneo após um estudo com doadores de sangue (Leslie, et al., 2022), em testículos e sêmen (Zhao, et al., 2023) e até no leite materno humano de mulheres com diferentes idades e rotinas alimentares (Ragusa, et al., 2022), sugerindo que a contaminação por microplástico é onipresente e inevitável, tornando urgente o olhar científico para a causa e o investimento em técnicas para remediação e degradação de microplásticos. Nesse sentido, os Processo Oxidativos Avançados (POA) surgem como técnicas eficientes e confiáveis e, dentre eles, se destaca a Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO) (Karsabi, et al., 2023), técnica usada para degradação de poluentes orgânicos e que possui baixa geração de resíduos (Moreira, et al., 2013; Souza, et al., 2015; Ganiyu, et al., 2017), sendo uma opção promissora na remediação de microplásticos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo otimizar os parâmetros de ignição do *PEO* em contato com microplásticos e avaliar se o processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma promove alterações no microplástico, como variação de tamanho, arredondamento de arestas, modificações na superfície (rugosidade e fissuras) e liberação de contaminantes no meio eletrolítico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar se o processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma promove alterações químicas e físicas no microplástico através da análise da superfície do polímero e do eletrodo pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Microscópio Óptico;
- Avaliar se o processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma promove alterações no microplástico através de análise de substâncias liberadas do MP para o eletrólito utilizando Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. MICROPLÁSTICOS

3.1.1. O que são e onde estão?

Embora os resíduos plásticos sejam de preocupação ambiental há anos, na virada do século foi inserido o termo *microplástico* para definir minúsculos fragmentos de plásticos com diâmetros menores que 10 mm (Graham e Thompson, 2009), que podem ser divididos de acordo com sua origem em dois grupos distintos: microplásticos primários e secundários (Cole, et al, 2011), como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Classificação de MP em relação a sua origem.



Fonte: elaborado pela autora.

Microplásticos primários são os plásticos fabricados para terem o tamanho microscópico, normalmente utilizados em produtos de limpeza, cosméticos, jateamento de ar e, recentemente, relatado como vetor de drogas na medicina. São produzidos na forma de *pellets*, com dimensões de 2 a 5 mm de diâmetro. Os microplásticos usados como esfoliantes de mãos e rosto foram inseridos como alternativa barata aos ingredientes naturais utilizados tradicionalmente (amêndoas e aveia moídas), sendo comercializados como “microesferas” e “microesfoliantes”, variando no tamanho, de 5 a 0,1 mm, e em sua composição, os mais

comuns sendo polipropileno e poliestireno. Para o jateamento de ar, os microplásticos são utilizados no processo de limpeza de máquinas, motores e cascos de barcos que, pelo processo físico agressivo, acabam diminuindo seu tamanho e ficando contaminados com metais potencialmente tóxicos (como cádmio, cromo e chumbo) (Fendall e Sewell, 2009).

Já os microplásticos secundários são oriundos de plásticos maiores que foram se decompondo ao longo dos anos nos mares e solos, mediante a fragmentação por intemperismo físico, químico e biológico. Durante longos períodos de exposição à luz solar, esses polímeros são oxidados pela luz ultravioleta (UV), levando a quebra das ligações da matriz polimérica e gerando fragmentos menores (Cole, et al, 2011). Nos rios e mares os MP da superfície estão diretamente suscetíveis à foto-oxidação pela luz solar, de modo que se degradam rapidamente e permanecem nas águas. Além desta, outras fontes de poluição aquáticas por MP são comuns, como despejo de efluentes e águas residuais, ação dos ventos (que os transportam pelo ar), pesca e descarte incorreto de materiais recicláveis (Ugwu, Herrera e Gómez, 2021).

São diversas as fontes de microplásticos, porém elas são classificadas principalmente em terrestres e oceânicas. As fontes terrestres são diversas: produtos de higiene pessoal, cosméticos, roupas, embalagens, resíduos gerados pela construção naval e desgaste de pneus são algumas das mais significativas. Além disso, durante a pandemia do COVID-19, o uso de máscaras descartáveis feitas de poliéster e polipropilenos aumentou significativamente o descarte indevido de polímeros e liberação de MP (Osman, et al., 2023). Estudos recentes destacaram que a água doce funciona como uma rota de transporte de microplásticos entre terra e oceano, sugerindo que até 80% do plástico dos oceanos é proveniente de rios, principalmente em períodos de chuvas e inundações, afetando o movimento dos microplásticos no solo. Hanbai e Beomseok (2021) estimam que entre 1,15 e 2,41 milhões de toneladas de resíduos plásticos entram nos oceanos anualmente a partir dos rios. Estes enfatizaram também o efeito das tempestades na poluição por MP em sistemas aquáticos, medindo a abundância de MP antes e após uma tempestade, a abundância era mais de 40 vezes maior após as chuvas fortes. Os resultados deste estudo são influenciados pela existência de MP na atmosfera, que são precipitados nos rios e lagos pela ação das chuvas. Dessa maneira, a ação dos seres humanos em área urbanizada e industrializada gera um maior grau de poluição por MP nos rios e lagos do que nos oceanos (Hanbai E Beomseok, 2021). Outra fonte terrestre que deve ser pontuada é o setor de agricultura, que proporciona a migração de MP para o solo ao reciclar lodo de esgoto, utilizar cobertura morta de vinil e métodos de irrigação utilizando água de rios contaminados, uma vez que os MP se difundem

no solo que posteriormente será utilizado para plantio de alimento humano e animal (Hanbai E Beomseok, 2021).

As fontes oceânicas representam cerca de 10 a 20% dos microplásticos encontrados nas águas, provenientes de equipamentos de pesca (linhas de monofilamento de plástico e redes de náilon) além de uma enorme quantidade de resíduos da indústria petroquímica e efluentes (Osman, et al., 2023). Russell e Webster (2021) coletaram amostras na superfície do mar escocês de 2014 a 2020, onde 50% dos fragmentos de plásticos foram identificados como microplásticos na concentração de aproximadamente 91.128 MP/km². Mesmo que os estudos de identificação de MP na vegetação oceânica sejam recentes, Hanbai e Beomseok (2021) já destacam a identificação de MP em ervas marinhas, algas e corais, mas reforçam a necessidade de maiores estudos sobre contaminação plástica em todas as áreas do meio ambiente.

3.1.2. Microplásticos como um problema ambiental

Além dos próprios microplásticos serem fonte de poluição, sendo um problema por si só, estes possuem uma superfície com alta capacidade de sorção. O fenômeno de sorção pode ser definido como a interação de produtos químicos de um fluido para a superfície de um sólido e inclui adsorção e absorção. Na adsorção, as moléculas ficam retidas na interface sólido-líquido, enquanto penetram no sólido no fenômeno de absorção (Fu, et al., 2021). Vários estudos (Turner, Holmes E Thompson, 2014; Li et al., 2019) relatam que microplásticos possuem a capacidade de adsorver diferentes tipos de poluentes, a depender das características do MP. Como descreve Mao et al. (2022), o processo de adsorção está ligado ao tamanho do MP, após estudarem a adsorção de 3,6-dibromocarbazol e 1,3,5,6,8-tetrabromocarbazol em microplásticos de polipropileno com diferentes tamanhos em uma simulação de água do mar e observarem que partículas menores possuem maior capacidade de adsorção do que as maiores, devido à maior superfície de contato e o maior número de sítios de adsorção. Além disso, Mao et al. (2020) e Fu, et al. (2021) relatam que o grau de envelhecimento das partículas é acelerado quando incidido raios UV e que, quanto maior o grau de envelhecimento, maior o acúmulo de metais potencialmente tóxicos pelo MP, concluindo que esse aumento na adsorção deve ocorrer devido ao aumento das fissuras e irregularidades na superfície do MP.

As superfícies dos microplásticos atuam como uma plataforma para acúmulo de contaminantes, afetando a sua toxicidade. Nos ambientes aquáticos, os MP são conhecidos por adsorver contaminantes orgânicos, especialmente as bioacumuláveis e tóxicas, como

hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs) e dicloro-difenil-tricloroetanos (DDTs), além de substâncias provenientes de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. Estes materiais são mais preocupantes quando incluídos na cadeia alimentar após serem ingeridos por organismos aquáticos, visto que estes têm potencial de liberar os produtos químicos orgânicos adsorvidos ou lixiviar aditivos, como bisfenol A e ftalatos, sendo uma ameaça aos animais e humanos (Xu, et al., 2018).

Os oceanos possuem grande capacidade de sorção de poluentes, uma vez que concentra grande parte da poluição produzida por humanos. Estes, em sua maioria, são hidrofóbicos, apolares, não ionizáveis e, por estas características, são facilmente adsorvidos pelos microplásticos. Dessa forma, Xu et al. (2018) destaca a capacidade dos MP de adsorver materiais inorgânicos e polares, como resíduos de antibióticos, que podem adentrar em ambientes marinhos pelos insumos fluviais. O sulfametoxazol, por exemplo, tem sido encontrado frequentemente com concentração média de 42,8 ng/L, onde os MP podem adotá-los. Além disso, estudos recentes mostram que partículas de MP apresentam uma afinidade de sorção expressiva com metais potencialmente tóxicos após sofrerem processos de intemperismo (Ho, et al., 2023), aumentando sua toxicidade, por exemplo, para dafnídeos e lentilhas-d'água, após interação com a prata (Kalcikova, et al., 2020) e afetando o crescimento de microalgas, após a interação dos microplásticos com cromo e luz UV, formando o complexo MP-Cr (VI), potencialmente tóxico (Ho, et al., 2023).

Fu et al. (2021) expõe uma revisão de dados da literatura sobre fatores que possuem influência na adsorção de matéria orgânica em microplásticos e o impacto na capacidade de adsorção do MP (aumento ou diminuição), como elencado na Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores que afetam a capacidade de adsorção dos microplásticos.

	Fatores que influenciam	Efeito	Capacidade de adsorção
Propriedades Físico-químicas dos microplásticos	Área Superficial	sítios de Adsorção	Aumenta
	Tamanho da partícula	Área superficial específica	Aumenta
	Envelhecimento	Hidrofobicidade	Diminui
		Área superficial específica	Aumenta
	Cristalinidade	Volume livre	Diminui
	Grupos Funcionais	Ligações de hidrogênio e halogênios	Aumenta
Propriedades dos poluentes orgânicos	Hidrofobicidade	Interações hidrofóbicas	Aumenta

Fonte: Adaptado de (Fu, et al., 2021)

Sabe-se que os microplásticos possuem superfícies reativas, que podem conter aditivos e/ou sorver matéria orgânica e outras substâncias, como metais potencialmente tóxicos, antibióticos, pesticidas, etc. Além disso, os MP podem ser colonizados por comunidades bacterianas, fornecendo substrato para formação de biofilmes nas superfícies das águas. O biofilme é composto por um conjunto de microorganismos e uma substância polimérica extracelular (EPS) que interagem entre si, por meio de ligações covalentes, iônicas e de hidrogênio, que fixam os micróbios no lugar, englobando as células microbianas (Di Martino, 2018). Os microrganismos obtêm vários benefícios nessa interação, incluindo proteção contra exposição ultravioleta (UV) e a utilização da matriz EPS como uma “armadilha” para nutrientes, favorecendo seu crescimento e estabilidade (Moyal, et al., 2023). Dessa forma, esse nicho específico para a vida microbiana ficou conhecido como “A Plastisfera” (Andres, et al., 2018).

Estudos recentes indicaram que os biofilmes diminuíram as propriedades hidrofóbicas dos plásticos (Chen, et al., 2019) e aumentaram sua capacidade de adsorver e armazenar metais potencialmente tóxicos e antibióticos na água (Wang, et al., 2020). Em ambientes marinhos, Moyal et al. (2023) expõe que microrganismos nocivos podem ser enriquecidos em MP, incluindo membros do gênero *Vibrio*, patógeno para humanos e animais, causando necrose muscular e lesões oculares. Zettler et al (2013) identificou, em amostras coletadas no Oceano Atlântico Norte, que 24% do biofilme de PP era constituído de bactérias deste

gênero, descoberta alarmante visto que estas são encontradas em abundância de aproximadamente 1% na comunidade. Além disso, outros patógenos foram identificados em MP, como *Aeromona salmonella* (agente causador da salmonela) (Viršek, et al., 2017) , *Arcobacter* e *Photobacterium rosenbergii* (agentes causadores de doenças gastrointestinais e branqueamento de corais, respectivamente) (Curren E Leong, 2019). É importante ressaltar que plásticos biodegradáveis (feitos de ácido polilático - PLA) podem produzir mais microplásticos do que os poliestireno (PS) e também podem adsorver mais fenantreno (poluente orgânico) do que os plásticos convencionais, evidenciando a necessidade de estudos sobre os riscos de plásticos biodegradáveis e sua interação com biofilmes (MOYAL, et al., 2023).

Algumas propriedades dos microplásticos influenciam o desenvolvimento do biofilme, como densidade e composição química (Moyal, et al., 2023). Uma característica importante a destacar é a irregularidade da superfície. Um aumento na rugosidade do MP demonstra um aumento na fixação microbiana, devido ao aumento da área superficial (Hossain, et al., 2018). Foulon et al. (2016) observaram que o tempo de colonização é maior no MP rugoso, quando comparado com MP liso para bactérias do gênero *Vibrio*. Já Frère et al (2018) relatam que o tamanho do MP não possui efeito na estrutura da comunidade bacteriana, porém, observaram colônias de configuração distintas ao comparar microplásticos de PS e PP, sugerindo que diferenças na rugosidade do MP contribuem para diferentes tipos de colonização microbiana. Alguns estudos mostraram também que a superfície do MP torna-se mais áspera após a formação do biofilme, com ranhuras na superfície dos microplásticos de PE, PET, PP e PS (Auta, et al., 2017).

3.1.3. Técnicas de remediação de microplásticos

O grande potencial poluente dos microplásticos demonstra ameaça significativa aos diversos ecossistemas, biodiversidade e saúde humana e, embora as implicações da exposição à longo prazo e onipresença dos MP não sejam totalmente compreendidas, as evidências atuais demonstram a necessidade de mais atenção ao estudo dos mesmos. Devido a isso, o desenvolvimento e aplicação de técnicas de remediação de microplásticos são cada vez mais exploradas. Os métodos conhecidos são discriminados em três tipos: biológico, físico e químico. Cada uma dessas técnicas possuem aspectos positivos e negativos, variando na eficiência da degradação do MP influenciada por diversos fatores, como a concentração utilizada, tamanho das partículas estudadas, pH, tempo, temperatura, entre outros (BRITO, 2022).

Dentre os métodos biológicos de remediação de microplásticos relatados como promissores, têm-se a utilização de biofiltros (Liu; Nord; Bester; Vollertsen, 2020), lodo ativado (Liu et al., 2020) e biodegradação (Chen et al., 2020), sendo vantajosos devido ao seu baixo custo, proteção e preocupação ambiental e flexibilidade de locais de aplicação. Porém, a degradação de MP em ambientes “reais” é mais complexa, devido à mutação do meio e não padronização das variáveis, que pode levar à incerteza dos resultados dos experimentos. Para os métodos físicos, se destacam o uso dos métodos de adsorção (Tang et al., 2020), filtração (Chen et al., 2020) e pirólise (Ni et al., 2020), sendo esses com baixo custo, método operacional simples e pouco tempo de reação, mas tendo como desvantagem uma degradação não ideal e significativa. Em relação aos métodos químicos, têm-se como exemplo os filmes de nanopartículas de óxido de titânio (Nabi et al., 2020), camadas atômicas de pentóxido de nióbio (Jiao et al., 2020) e ozonização (Zafar; Park; Kim, 2021), processos que possuem alto valor de implantação. Estes métodos de degradação de microplásticos estão em constante fase de desenvolvimento devido à baixa eficiência dos mesmos e, principalmente, a geração de resíduos com alto potencial toxicológico. A comunidade científica busca métodos inovadores e aprimoramento das tecnologias existentes, como os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA).

Os Processos Oxidativos Avançados receberam grande atenção nos últimos anos para a degradação de substâncias orgânicas (Dewil, et al, 2017). Estes processos são baseados na produção de oxidantes altamente reativos, como as hidroxilas (OH^\cdot). Este radical é o segundo agente oxidante mais poderoso (após o fluor) com alto potencial redox e, uma vez produzido, ataca substâncias orgânicas de forma rápida, dando início a uma sequência de reações de degradação do material (Britto e Rangel, 2008; Nidheesh, Zhou E Oturan, 2018). Os POA são considerados “ecologicamente corretos”, uma vez que são inofensivos ao meio ambiente e eficientes na remediação de diversos poluentes. Além disso, possuem a vantagem de não gerar um fluxo secundário de resíduos (Dewil, et al. 2017), além da segurança operacional, facilidade de automação e alta eficiência em várias condições diferentes (Nidheesh, Zhou e Oturan, 2018).

Um POA utilizado como tratamento comum para modificação da superfície de polímeros termoplásticos é o tratamento por plasma induzido por microondas. Estes são capazes de produzir partículas com concentrações de elétrons muito altas, reagindo com as moléculas presentes levando a formação de espécies reativas ou radicais (Mozar, et al, 2023). Schmitt et al. (1999) aplicaram com sucesso plasma de oxigênio induzido por microondas na superfície de filmes PVC, resultando na cisão das ligações C-Cl. Lai et al. (2006) relataram a

aplicação de plasma de argônio induzido por microondas para melhorar a hidrofiliabilidade da superfície de PP e PET, resultando na redução do ângulo de contato dos polímeros testados, evidência do aumento da hidrofiliabilidade. Os resultados foram uma superfície mais lisa do PET, porém nenhuma informação sobre a modificação na rugosidade da superfície do PP. Vesel et al. (2021) trataram chapas de polímeros com descarga de plasma de oxigênio, resultando na degradação dos anéis de benzeno da superfície, sugerindo a diminuição da toxicidade da superfície do polímero. Assim, é notável o potencial da utilização dos Processos Oxidativos Avançados na remediação de microplásticos, em comparação com as demais técnicas de tratamento. Porém, apesar do grande desenvolvimento alcançado, os POA ainda não são considerados maduros e é digno de mais estudos de aplicabilidade e maturação da técnica (Dewil, et al. 2017).

3.2. OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)

Várias tecnologias vêm sendo aplicadas na descontaminação de efluentes, degradação de compostos orgânicos e eliminação de poluentes, porém, podem resultar na formação de outras moléculas orgânicas com alto potencial de toxicidade. Como alternativa para resolução deste problema, os Processo Oxidativos Avançados surgem como técnicas eficientes e confiáveis e, dentre eles, se destaca a Oxidação Eletrolítica a Plasma (Karsabi, et al., 2023).

A Oxidação Eletrolítica a Plasma, encontrado na literatura como *PEO (Plasma Electrolytic Oxidation)* é um processo onde, a partir da anodização de diferentes tipos de metais em um eletrólito adequado, é formado um filme óxido (Simchen et al., 2020), método descrito pela primeira vez por Sluginov (1880) como “Fenômeno luminoso, observado em líquidos durante a eletrólise”.

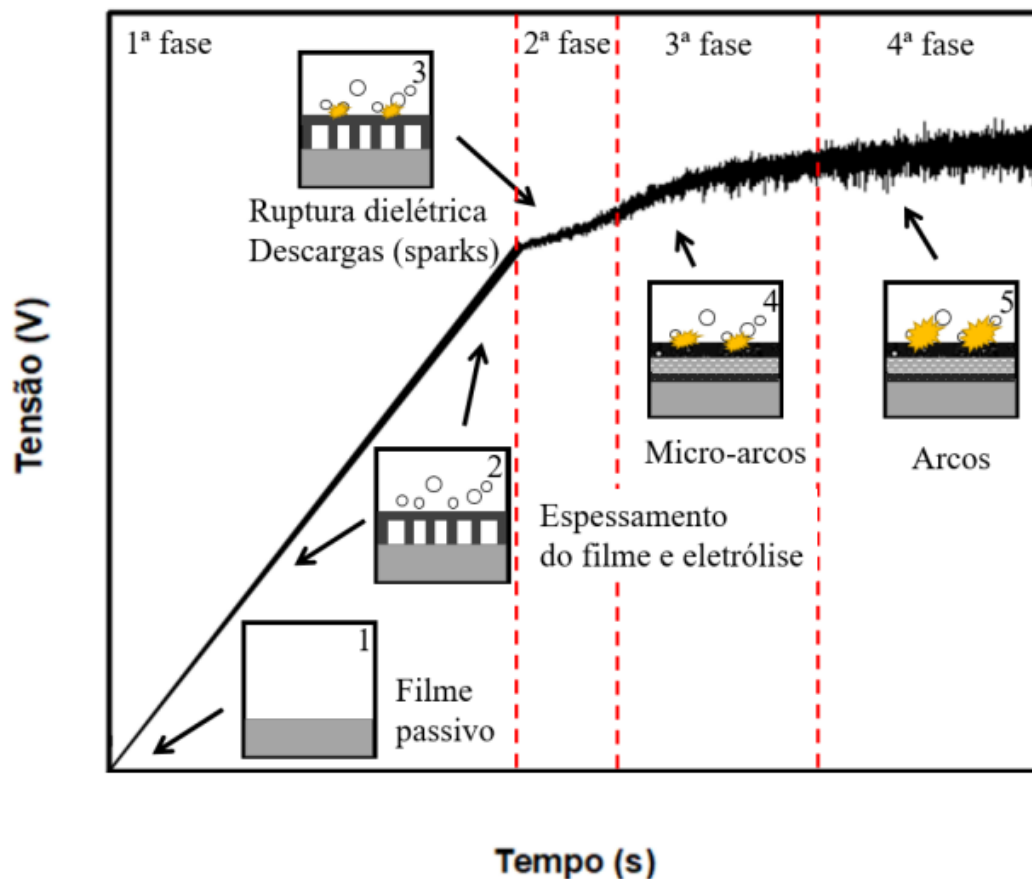
Durante a anodização, são empregadas altas tensões (~250 - 750 V) de modo que ocorre a quebra dielétrica repetidas vezes na espessura da camada de óxido em crescimento, sendo possível visualizar as descargas de plasma na superfície do eletrodo, ocorrendo em diferentes pontos do metal e com baixa duração de tempo (Clyne e Troughton, 2017). Não são todos os metais que são adequados para esse processo, destacam-se na literatura o alumínio (Sieber et al., 2014; Sieber et al, 2018; Arrabal et al., 2015; Babaei et al., 2020), titânio (Molaei et al., 2021), nióbio (Sowa et al., 2014), magnésio (Darband et al., 2017; Srinivasan et al., 2009) e zircônio (Attarzadeh e Ramana, 2021). O metal de que é feito o eletrodo não é a única variável do processo, têm-se também a área de superfície exposta, preparação do aparato experimental (escolha do formato do eletrodo, por exemplo),

composição da solução eletrolítica (que pode ser ácida ou alcalina, com diferentes valores de condutividade) e parâmetros elétricos, como a densidade de corrente e tensão, influenciando na formação do óxido e alterando suas propriedades (Pissolitto, 2021; Karbasi, et al., 2023). No processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma, um eletrodo de metal é colocado em uma célula eletroquímica com dois contra eletrodos e imersos em uma solução eletrolítica (eletrólito), que são ligados em uma fonte de tensão e corrente, onde são variada espontaneamente no processo e constante, respectivamente.

Diversos modelos na literatura descrevem o processo de formação do filme óxido pelo processo de *PEO*. Jiang et al. (2010) caracterizam a anodização por *PEO* pelo valor de tensão aplicado, sendo este acima da tensão de ruptura dielétrica do metal, de modo que a tensão aumenta constantemente até ocorrer a formação de um filme óxido, uma camada de bolhas e formação de canais no eletrodo. Em seguida, ânions provenientes do eletrólito preenchem o canal por eletroforese (movimento de íons a partir da influência de um campo elétrico), ejetando os gases do canal, gerando uma estrutura de “vulcões” na morfologia do óxido obtido. Outro modelo, descrito por Wang et al (2010), relatam a formação do filme óxido com morfologia imperfeita envolto por gases no primeiro momento da anodização, onde microrregiões de alto campo (devido à presença de ânions provenientes do eletrólito) interagem com a superfície de gases, rompendo-as, emitindo energia.

Ao final da formação dos filmes, é possível visualizar a presença de um grande número de descargas de plasma sendo distribuídos na superfície de trabalho. Essas descargas liberam energia, dissipada na forma de luz e calor, e são classificadas de acordo com suas características: *spark* ou *glow*, quando possui pequena intensidade, duração de menos de um segundo e ocorre por toda a superfície do material de trabalho; micro-arcos ou arcos quando passa a aumentar seu tempo de duração e intensidade luminosa (Yerokhin et al., 2002; Maximov e Khlustova, 2007; Bendaoud et al., 2008). O tempo de uma cascata de eventos sparks é encerrado quando o óxido formado for suficiente para aumentar a resistência elétrica local (Clyne e Troughton, 2018). Pissolitto (2021) traz uma figura que auxilia na compreensão das fases do processo de *PEO* dentro de um cronopotenciograma (gráfico de tensão x tempo), onde é possível observar o espessamento do filme óxido, liberação de gases, geração de *sparks*, micro-arcos e arcos na superfície do metal anodizado (Figura 2).

Figura 2 - Ilustração das fases de formação do óxido e formação de descargas de plasma no processo *PEO*.



Fonte: Extraído de (Pissolitto, 2021).

Nos últimos anos, o processo de eletro-oxidação foi desenvolvido para degradação de poluentes, como pesticidas, corantes, fármacos e petroquímicos encontrados em efluentes (Moreira, et al., 2013; Souza, et al., 2015; Ganiyu, et al., 2017). Esse processo tem como resíduo moléculas não tóxicas, como água e dióxido de carbono, pois permite quebrar ligações poliméricas e degradá-las, técnica promissora para a remediação de microplásticos. Manojkumar et al (2020) descrevem o impacto da fotocatalise em revestimento de *PEO* na remoção de matéria orgânica, onde obteve em média aproximadamente 80% de eficiência, atribuindo principalmente seus resultados à porosidade superficial do eletrodo, pela alta eficiência na separação de cargas. Vasilyeva et al. (2017) estudaram o efeito de diferentes eletrólitos no comportamento fotocatalítico tratado com *PEO* em substrato de titânio, obtendo melhor resultado (80% de matéria degradada) na presença de silicato.

Embora a maioria dos revestimentos fotocatalíticos seja com substrato à base de titânio, outros materiais são destacados na literatura, dentre eles o alumínio (Karsabi, et al., 2023). Tadic et al. (2016) formaram revestimentos óxidos em substrato de alumínio utilizando como eletrólito silicato de sódio para degradação de moléculas orgânicas, obtendo aproximadamente 36% de massa degradada. Em sua revisão, Karsabi et al. (2023), expõe que os revestimentos em ligas de alumínio no processo *PEO* foram os mais eficazes na degradação de matéria orgânica quando comparados com substratos de magnésio, aço, zinco e nióbio, ficando atrás somente do titânio, mostrando que a técnica é promissora para degradação de diferentes poluentes orgânicos. Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre Oxidação Eletrolítica a Plasma para remediação de microplásticos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Aldrich Chemistry*)
- Liga de alumínio comercial (97,8%)
- Célula eletroquímica (*lab made*)
- Balança analítica (*Shimadzu-AUY220*)
- Fonte (*Keithley 2410 SourceMeter 1100V*)
- Atenuador de tensão e registrador de tensão (*EDAQ e-corder 410 e software E-Chart*)
- Divisor de potencial (1:1000) e sonda de alto potencial (*Tektronix P6015A*)
- Paquímetro digital (*Starrett*)
- Polipropileno (PP) previamente fotodegradado por 24 horas, 150 ~ 250 μm
- Microplástico de tinta spray azul (PT), 25 ~ 106 μm

4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.1. Preparo e caracterização da solução eletrolítica

Foi preparada solução eletrolítica de silicato de sódio 0,1 mol/L utilizando água deionizada (*Osmose Reversa Gehaka 10LX*).

4.2.2. Pré-tratamento e montagem do aparato experimental para PEO

As ligas de alumínio comercial utilizadas para produção do eletrodo foram coletadas do descarte de outros experimentos, selecionando-as com tamanhos retangulares e arestados. Em seguida, foi realizado polimento mecânico com lixas d'água de granulações #400, #600 e #1200, nesta ordem, por aproximadamente 4 minutos em todas as faces da amostra, a fim de remover irregularidades e interferentes. As amostras foram limpas em água deionizada e secas em ar atmosférico. Foi definida a área de anodização de interesse e, após medi-la com auxílio do paquímetro digital, foi feita a montagem do eletrodo ao conectar a placa de alumínio em uma haste metálica e isolar a área que não seria anodizada com fita veda rosca, como ilustra a figura 3. Assim, todas as amostras tiveram uma área superficial de anodização de $1,00 \pm 0,03 \text{ cm}^2$.

Figura 3 - Imagem do eletrodo de trabalho montado.



Fonte: elaborado pela autora.

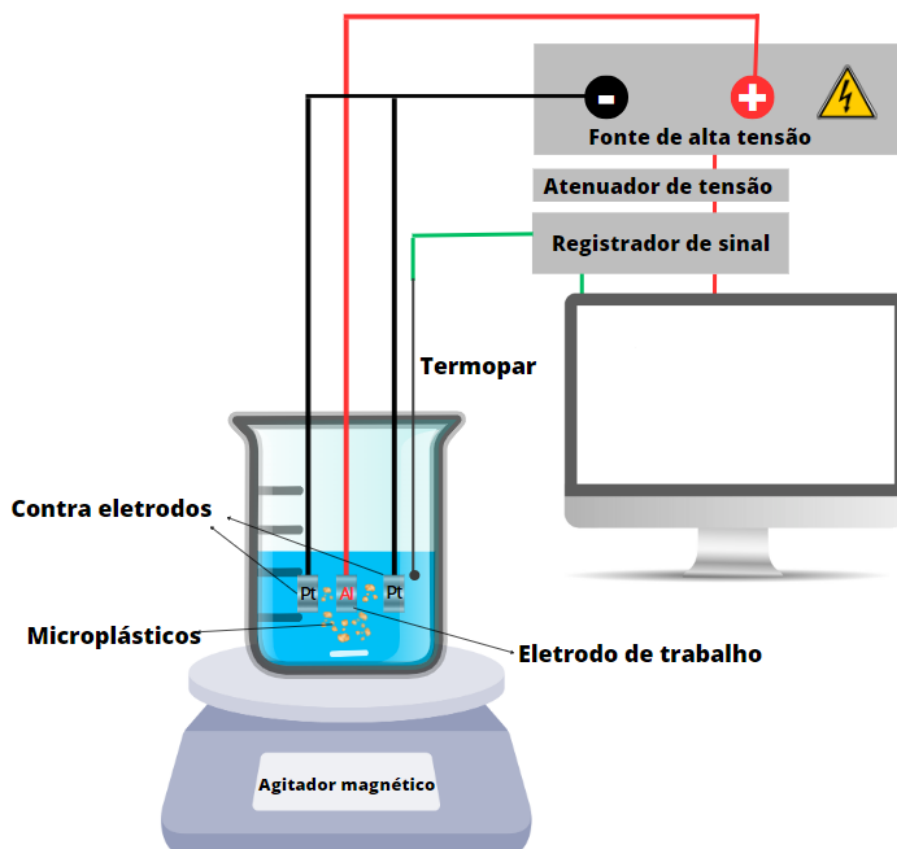
Todas as replicatas foram realizadas sob mesmas condições, descritas na Tabela 2, com corrente constante e sem controle de temperatura. Os valores de tensão obtidos são relativos pois variam conforme o tempo de anodização. O sistema utilizado está representado na Figura 4.

Tabela 2 - Condições de realização do processo *PEO*.

Volume de eletrólito (L)	Composição do eletrólito	Massa de MP (g)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Tempo de anodização (s)
0,08	Na ₂ SiO ₃ 0,1 mol/L	0,1500	20	5400

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4 - Representação do sistema utilizado para anodização.



Fonte: elaborada pela autora.

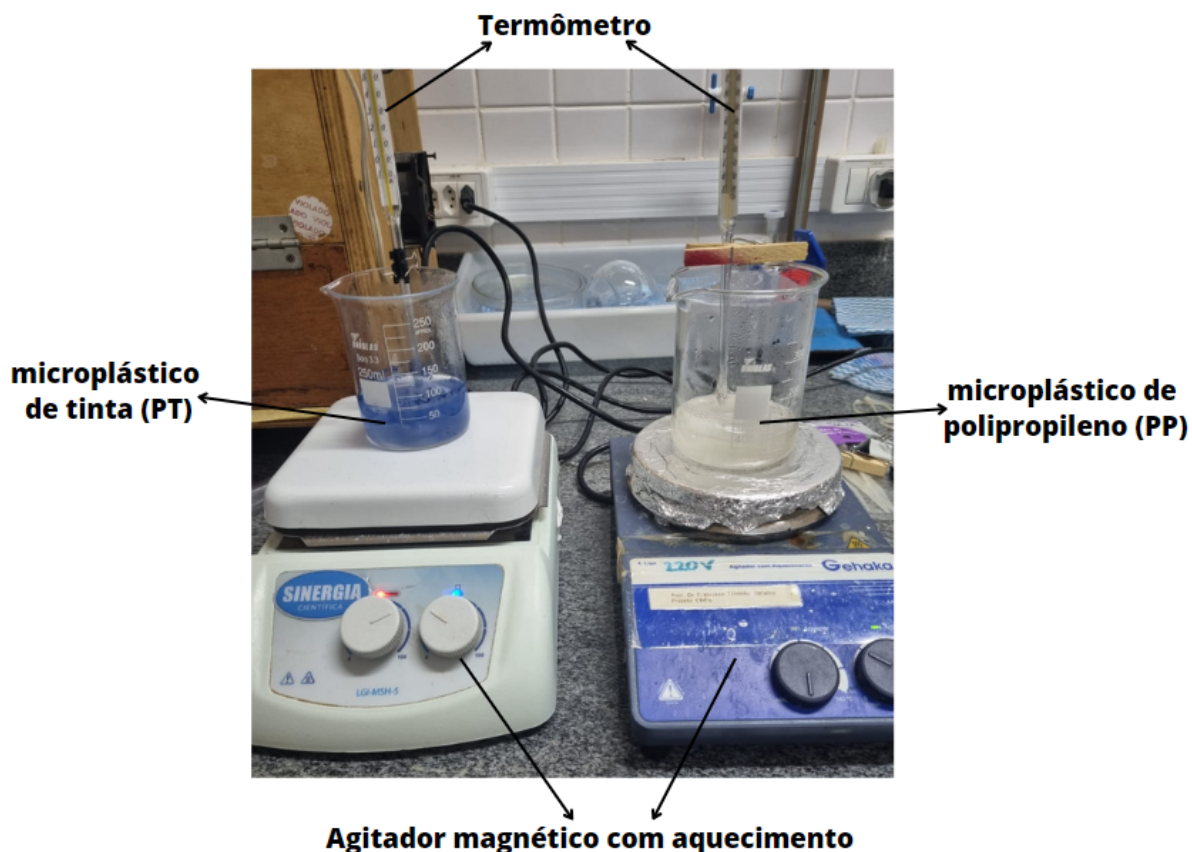
Após a finalização do processo *PEO*, o sistema eletrólito + microplástico é filtrado com auxílio de uma bomba de vácuo (*Lab Eco 260*) e levado para a estufa (*Ethik technology*) para secagem a 50°C por 24 horas. Em seguida, são armazenados em cápsulas plásticas e identificados os eletrodos de trabalho anodizado, o microplástico e o eletrólito após o *PEO*.

4.2.3. Montagem do aparato experimental para produção da amostra Controle de microplásticos PP e PT

Para produção de uma amostra controle dos microplásticos de tinta azul e polipropileno (Figura 5), foi montado um sistema nas mesmas condições do *PEO*, mas sem aplicar corrente ao eletrodo. A montagem consistiu em separar ~0,15g de microplástico em solução de silicato de sódio 0,1 mol/L sob agitação constante e controle de temperatura, aumentando gradativamente até atingir 56°C (média de temperatura em que se atinge o sistema durante o processo *PEO*). O sistema eletrólito + microplástico foi filtrado com

auxílio de uma bomba de vácuo e levado para a estufa a 50°C por 24h. Em seguida, os microplásticos secos foram armazenados em cápsulas plásticas e identificados.

Figura 5 - Simulação das condições de *PEO* para produção da amostra controle de MP.



Fonte: elaborado pela autora.

4.2.4. Montagem do aparato experimental para produção da amostra Controle do eletrodo

Para produção de uma amostra Controle do eletrodo, foi montado um sistema similar ao da Figura 4, nas mesmas condições da Tabela 2, diferenciando-os somente pela ausência de microplásticos no eletrólito.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1. Caracterização dos eletrodos de trabalho e microplásticos

Para verificar as propriedades morfológicas e composicionais do eletrodo de trabalho e dos microplásticos antes e após o *PEO*, foram utilizadas técnicas de imagens e análise. Por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS) (*Hitachi TM3000*) em uma tensão de 15kV, foram obtidas micrografias eletrônicas e dados de análise composicional de áreas distintas de cada amostra. Utilizando o microscópio óptico (*Leica DM2700M*) foram obtidas imagens dos microplásticos antes e após o processo *PEO* nas magnitudes de 100x e 200x. Além destes, utilizando a lupa (*Leica EZ4W*) foram obtidas imagens dos microplásticos nas magnitudes de 16x.

4.3.2. Caracterização do eletrólito

Para verificar e quantificar analitos do eletrólito antes e após o *PEO*, foi utilizada técnicas de absorção de radiação. Por meio da Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (*Nicolet summit IR 200*) foram investigadas a presença de compostos migrados do microplástico para o eletrólito nas amostras. Para plotar os gráficos e tratar os dados obtidos foi utilizado o software *OriginLab*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos separadamente em relação aos parâmetros do processo *PEO*, a superfície dos microplásticos e a composição dos eletrólitos. Na tabela 3 abaixo estão descritas todas as amostras e análises feitas para cada uma.

Tabela 3 - Amostras desenvolvidas e as análises nas quais foram submetidas.

Amostra	Nome	Eletrólito	Microscopia óptica (MP)	MEV (MP)	MEV (eletrodo)	Análise do eletrólito
						FTIR
MP de polipropileno (PP)	PP controle	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	-	sim
	PP_01	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	sim	sim
	PP_02	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	sim	sim
	PP_03	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	sim	sim
	PP_04	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	sim	sim
	PP_06	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	não	sim	sim
MP de Tinta azul (PT)	PT controle	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	-	sim
	PT_05	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	sim	sim	sim
	PT_07	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	não	sim	sim
	PT_08	silicato de sódio 0,1 mol/L	sim	não	sim	sim
<i>PEO</i> controle	<i>PEO</i> controle	silicato de sódio 0,1 mol/L	não	-	sim	sim
Solução de silicato de sódio 0,1 mol/L	Solução de silicato de sódio 0,1 mol/L	-	não	não	não	sim

Fonte: Elaborado pela autora.

5.1. ANÁLISE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA

Para análise do processo de *PEO* e geração do plasma, serão apresentados as

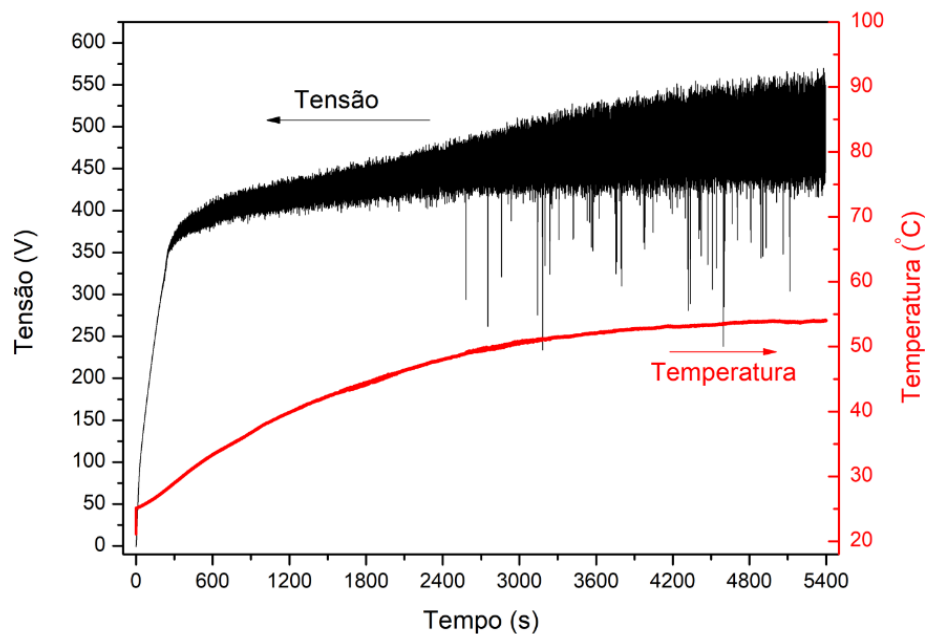
condições e cronopotenciogramas obtidos para os diferentes processos: produção da amostra controle do eletrodo (sem microplásticos), contendo PP e contendo PT.

Tabela 4 - Condições do processo *PEO* da amostra controle, PP_02 e PT_05.

Amostra	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Massa de MP (g)	Tempo de anodização (s)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)
Controle	20 ± 0,1	-	5400	21 ± 0,1	54 ± 0,1
PP_02	20 ± 0,1	0,1512 ± 0,00005	5400	28 ± 0,1	57 ± 0,1
PT_05	20 ± 0,1	0,1065 ± 0,00005	5400	20 ± 0,1	58 ± 0,1

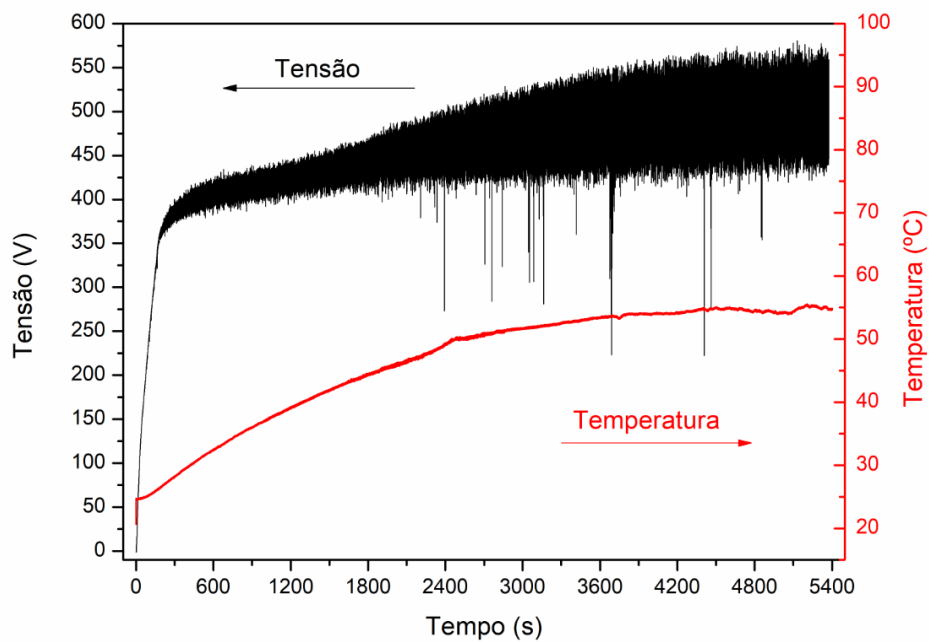
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 - Cronopotenciograma da amostra Controle do eletrodo.



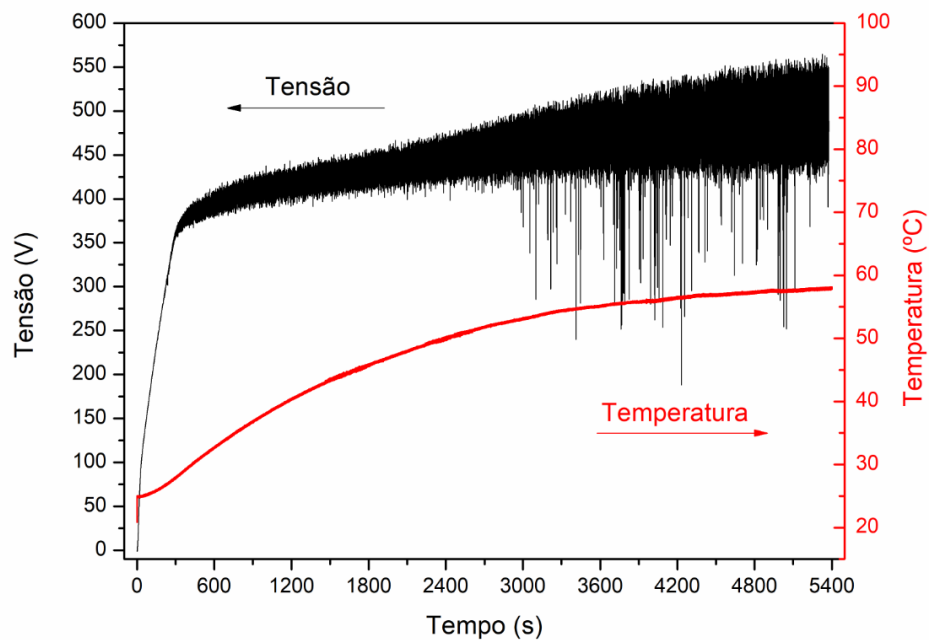
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11 - Cronopotenciograma da amostra PP_02.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12 - Cronopotenciograma da amostra PT_05.

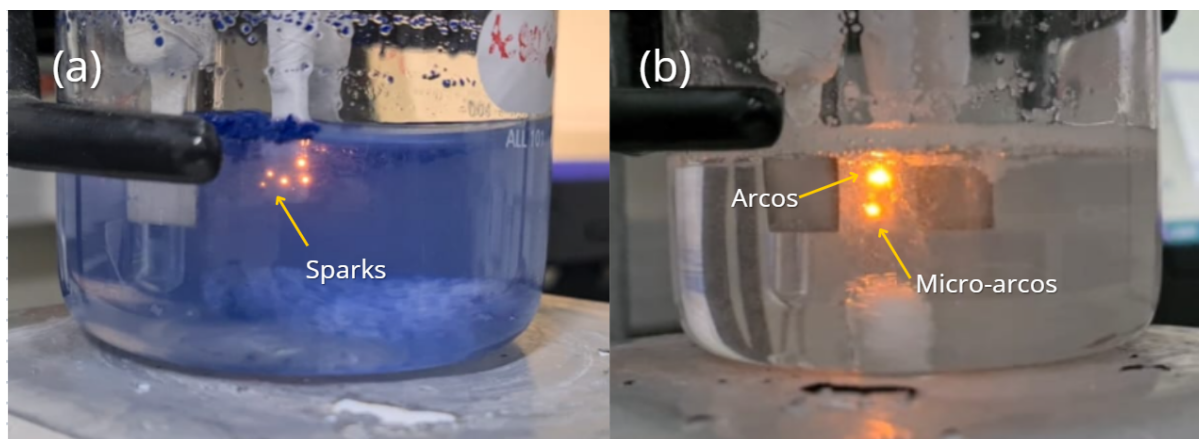


Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Pissolitto (2021), o processo de ruptura e reconstrução do óxido ocorre no intervalo de tempo de 0s a 600s (para eletrodos de metal nas condições descritas na Tabela

02). Observando os cronopotenciogramas, é possível identificar que o processo de ruptura, com a presença de descargas elétricas, surge após 300 s, em tensão acima de 350 V, e se intensifica, pela grande oscilação de tensão observada, e permanece até o final do processo, sendo possível visualizar a formação dos sparks, micro-arcos e arcos (Figura 13).

Figura 13 - Sparks, micro-arcos e arcos visualizados durante o processo de anodização com as amostras (a)PT_05 e (b) PP_02.



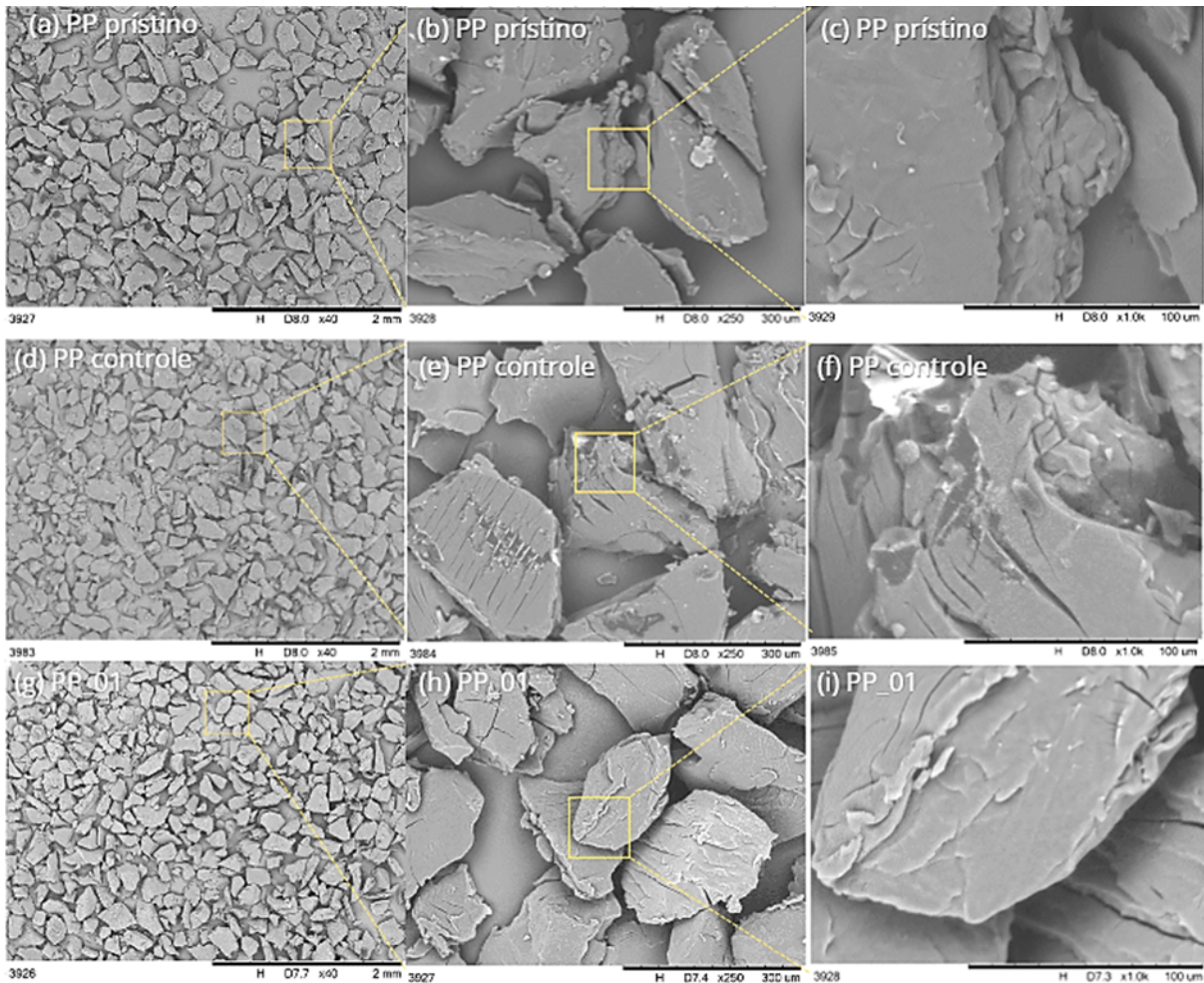
Fonte: Elaborado pela autora.

O aumento da temperatura do sistema é característico no processo de *PEO*, devido às rupturas dielétricas, liberação de energia (plasma gerado) e pelo Efeito Joule, onde há uma elevação de temperatura pela passagem de corrente elétrica (Martins, 2023).

5.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO *PEO* NA REMEDIAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS

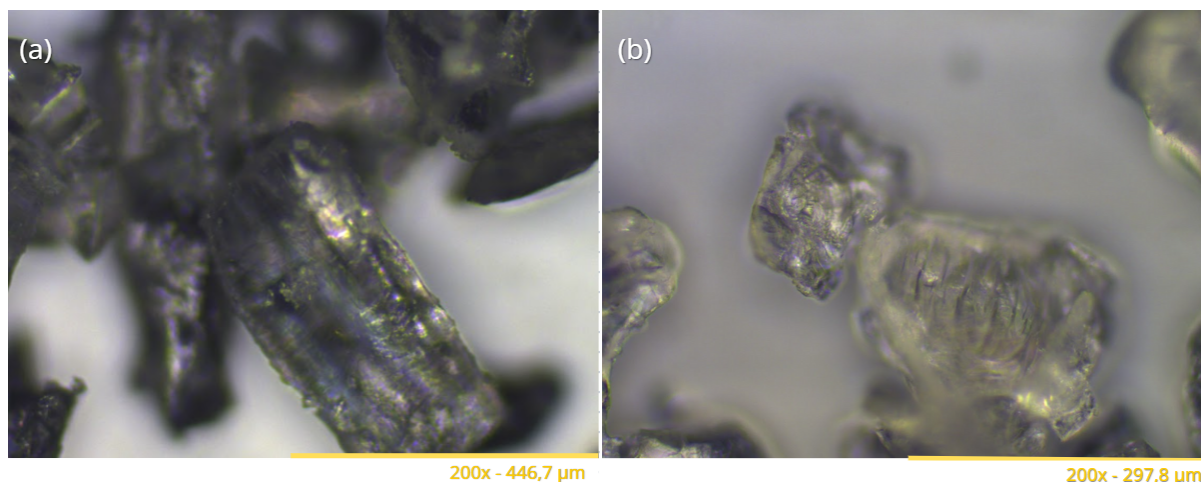
Para análise morfológica da superfície dos microplásticos foram utilizadas 3 magnificações diferentes em uma mesma região da amostra com 40x, 250x e 1000x. Utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) obteve-se as micrografias das amostras PP prístino, PP controle e PP após o *PEO* (Figura 14). Também foi utilizado o Microscópio óptico na magnificação 200x para as amostras de PP prístino e PP após o *PEO* (Figura 15).

Figura 14 - Micrografias das amostras PP prístino nas magnificações (a) 40x, (b) 250x, (c) 1000x; PP controle (d) 40x, (e) 250x, (f) 1000x e PP_01 (g) 40x, (h) 250x e (i) 1000x.



Fonte: acervo próprio.

Ao comparar as micrografias é possível visualizar que o PP prístino apresenta uma superfície com menos microfissuras e menor rugosidade, quando comparada com as demais, que passaram pelo processo de controle e *PEO*.

Figura 15 - (a) PP prístino e (b) PP após o *PEO*.

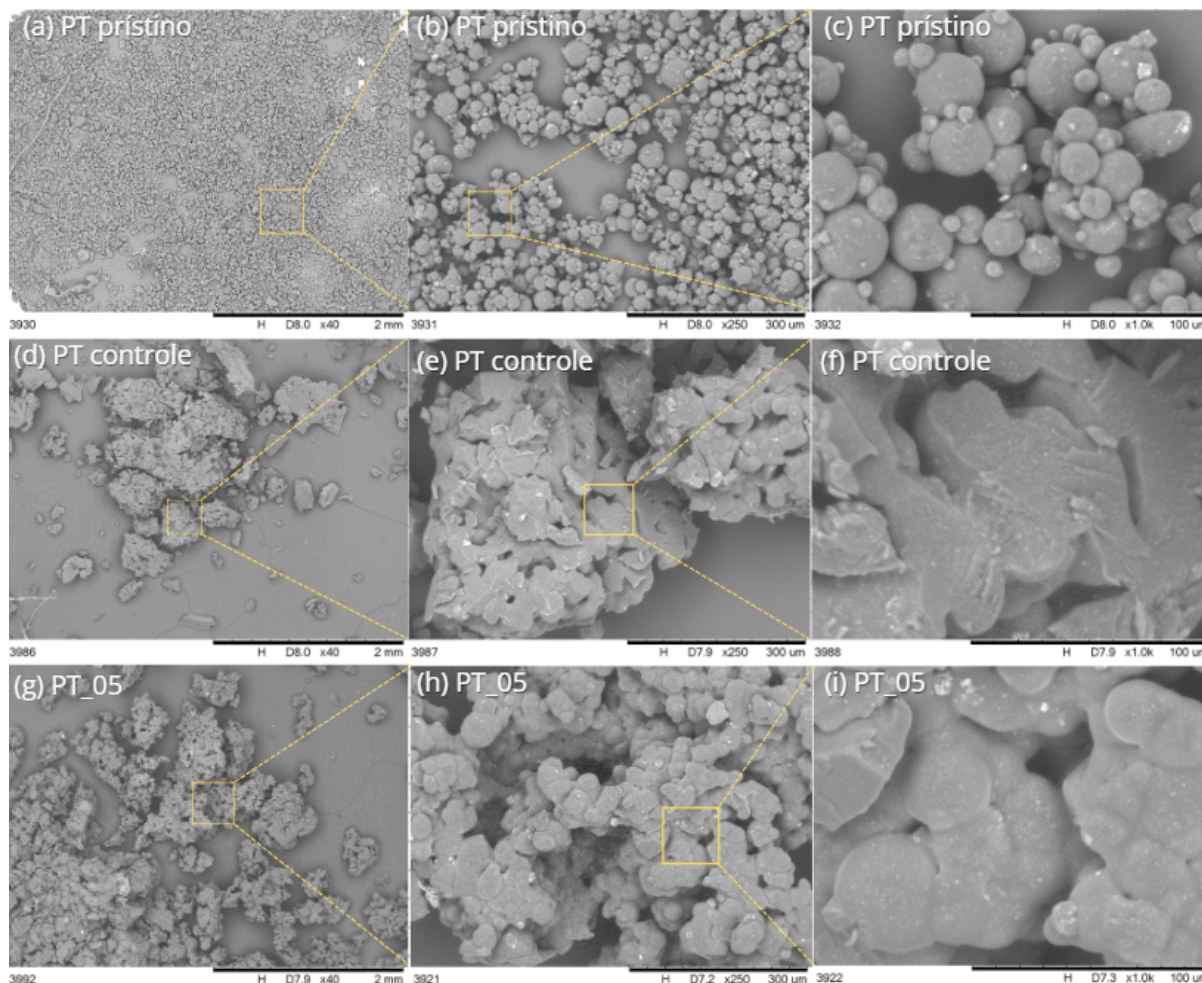
Fonte: acervo próprio.

Apesar de não apresentar imagens da amostra de PP controle, as mesmas fissuras podem ser observadas ao comparar a Figura 15-a e 15-b, obtidas pelo microscópio óptico. Materiais degradados, como um todo, apresentam um aumento de cristalinidade do material, com aumento de fissuras nas amostras e resultando em sua fragilidade (Callister e Rethwisch, 2012). A presença dessas fissuras foram observadas tanto na amostra Controle, quanto na amostra que passou pelo processo *PEO* (Figuras 14-d-e-f e 14-g-h-i semelhantes), não sendo possível afirmar que o processo *PEO* causou alguma alteração na superfície do microplástico ou se estas são interferências somente dos parâmetros físicos (temperatura, agitação, filtração) na formação das microfissuras, observadas também na amostra controle.

As amostras foram todas tratadas com temperaturas que tiveram uma grande variação, atingindo, em média, 56°C e tiveram alguma pequena alteração morfológica, mostrando que algum nível de degradação ocorre pela temperatura elevada. Munno (2017) alerta que, para qualquer tipo de digestão química de microplásticos, a temperatura deve ser controlada e mantida, no máximo, a 60 °C.

Ainda utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) obteve-se as micrografias das amostras PT prístino, PT controle e PT após o *PEO* (Figura 16 e 17).

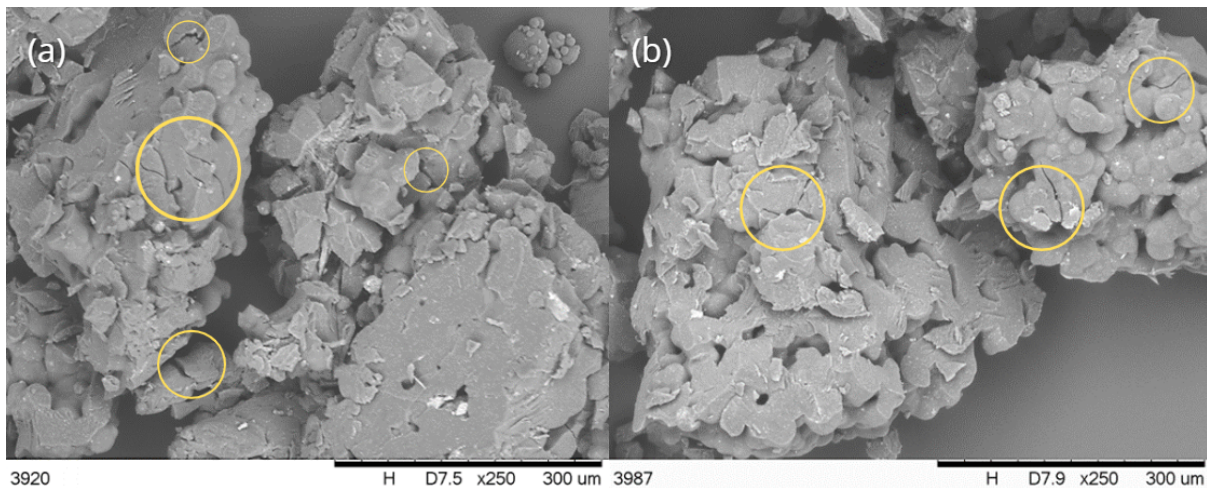
Figura 16 - Micrografias das amostras PT prístino nas magnificações (a) 40x, (b) 250x, (c) 1000x; PT controle (d) 40x, (e) 250x, (f) 1000x e PT_05 (g) 40x, (h) 250x e (i) 1000x.



Fonte: acervo próprio.

Ao observar a Figura 16-a das amostras de PT prístino com as Figuras 16-d e 16-g das amostras controle e PT_05 é perceptível uma grande diferença de dispersão dos microplásticos, os quais apresentaram uma tendência de agrupar-se após passar pelo processo de controle e *PEO*. Na Figura 16-f é possível visualizar um plano de fratura contínua, que indica uma matriz homogênea do polímero (Melo, 2000). Após passar pelo processo de controle e *PEO*, houve uma junção das esferas poliméricas, formando linhas de solda, região onde espera-se um entrelaçamento de cadeias na interface menor do que na região volume da amostra. Na Figura 17 é possível observar as indicações de fissuras em diferentes pontos da amostra PT controle, tanto na interface quanto no volume da amostra, que pode ser causada pelo emaranhamento molecular incompleto e/ou orientação molecular desfavorável.

Figura 17 - Indicação de fissuras nas amostras PT controle (a) ponto #01; (b) ponto #02.



Fonte: acervo próprio.

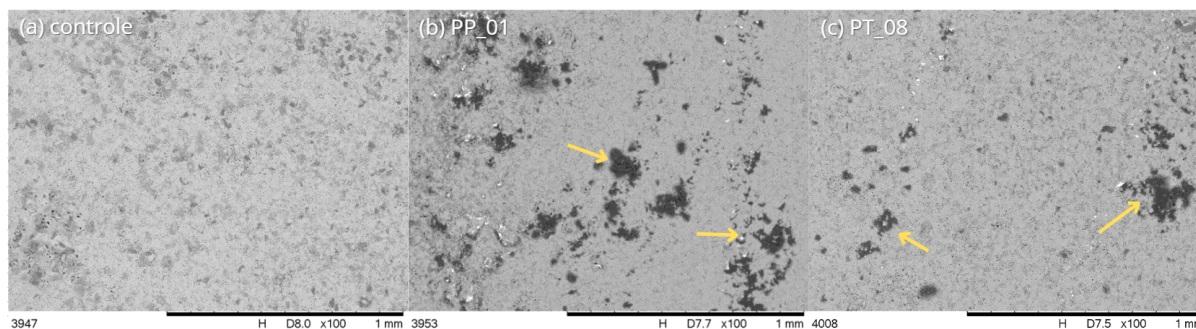
Por sua vez, a Figura 16-h não apresenta fissuras ou cisalhamentos, sendo possível visualizar suas linhas de solda bem delimitadas na Figura 16-i. Dessa maneira, uma possível explicação sugere que o processo *PEO* ocasionou boa adesão entre a interface das esferas. Segundo Manrich (2013), o aumento da temperatura tende a aumentar a qualidade da linha de solda, visto que a energia vibracional das moléculas do polímero está ligada com o calor interno da massa, sendo favorecida uma característica isotrópica na região da linha de solda. Segundo o estudo de Hussein et al (2010), a temperatura do plasma na superfície do filme durante a anodização de alumínio atinge de 3726 a 8726 °C, sendo essa a responsável pela mudança de propriedades na superfície do substrato e, possivelmente, da amostra PT_05.

Assim, a fim de observar a influência do *PEO* na remediação dos microplásticos por outra perspectiva, foram feitas análises da superfície dos eletrodos de Al anodizados utilizando MEV e a ferramenta de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificação da composição elementar na superfície do óxido gerado.

A anodização por *PEO* resulta em um filme que reveste o eletrodo com um óxido de superfície porosa. Uma das diversas aplicações da anodização é a possibilidade de inserir partículas ou íons durante o processo, adicionando-o na solução eletrolítica, possibilitando a formação de um óxido com propriedades modificadas a partir da aderência de partículas ou íons na superfície do filme (Pissolitto, 2021). O objetivo da maioria dos estudos com adição de partículas ao filme óxido é o favorecimento de propriedades do filme para aplicações tecnológicas, sendo essa uma possibilidade para investigação posterior. Então, essa característica sugere que elementos inseridos no eletrólito podem ficar aderidos e serem

incorporados na superfície do óxido gerado durante a anodização em regime *PEO*. Como as amostras foram anodizadas em contato com o microplástico, essa caracterização tem por objetivo avaliar se há alguma evidência de contaminantes proveniente do eletrólito aderido ou incorporado na superfície do óxido anódico dos eletrodos.

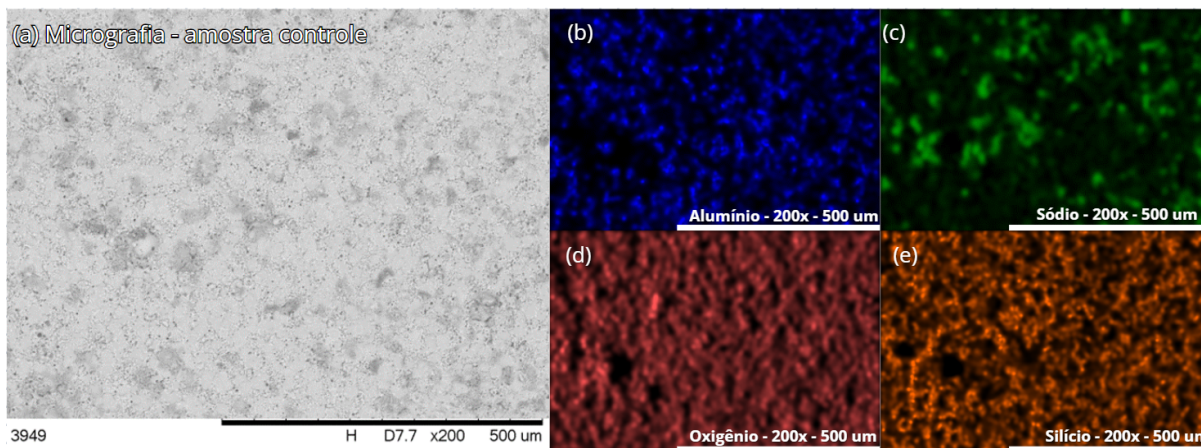
Figura 18 - Micrografias de MEV com magnificação 100x realizadas após processo *PEO* para as amostras (a) controle, (b) PP_01 e (c) PT_08.



Fonte: acervo próprio.

A partir da Figura 18 é possível observar a diferença entre a amostra Controle e as amostras anodizadas com a inserção de microplásticos: a presença de regiões escuras (sinalizadas pelas setas) distribuídas de forma aleatória na superfície do filme. Com o uso do EDS foram investigadas as composições dos filmes com diferentes magnificações, os resultados significativos estão no corpo do texto e os demais estão distribuídos na seção de apêndice para consulta.

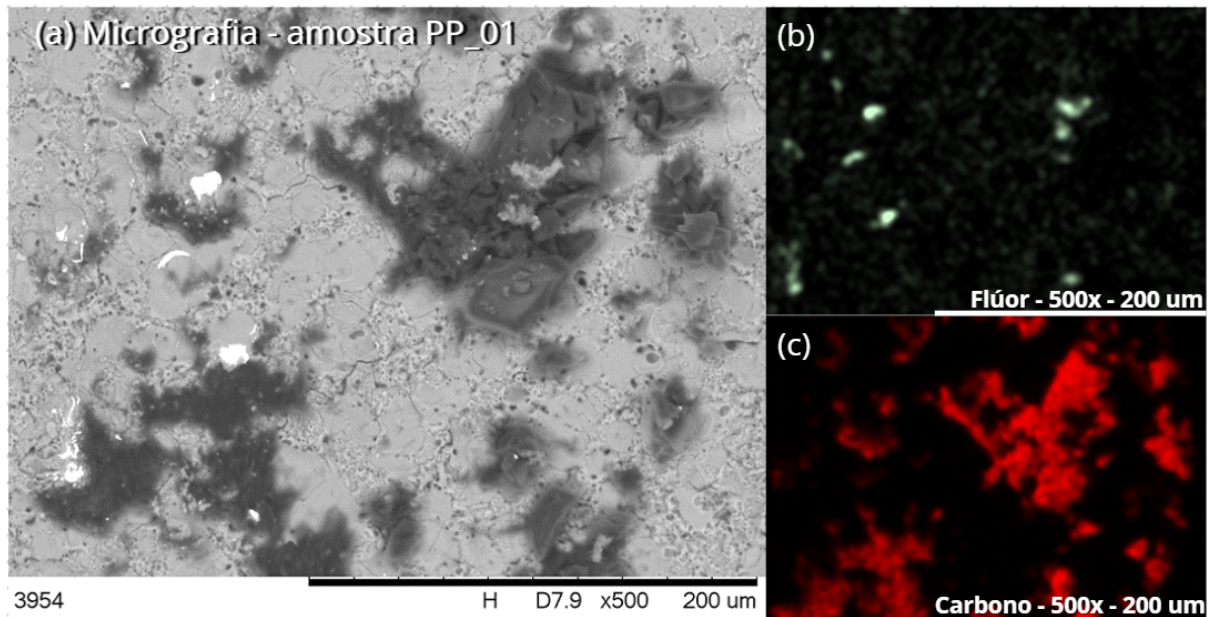
Figura 19 - (a) Micrografia da amostra controle de alumínio e análise e análise EDS para os elementos (b) alumínio, (c) sódio, (d) oxigênio e (e) silício.



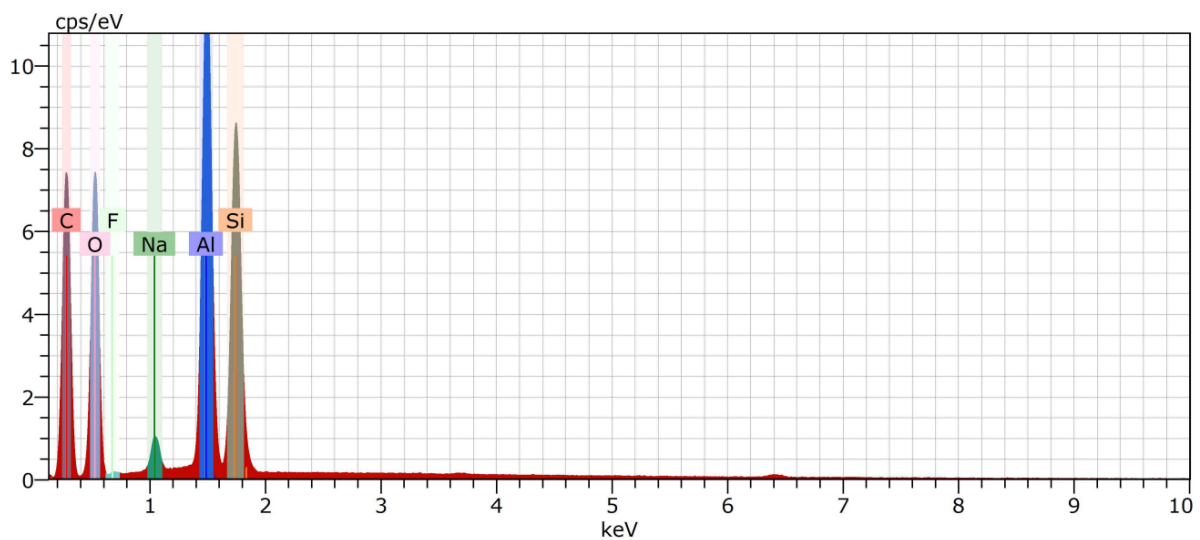
Fonte: Acervo próprio.

Como o esperado, a análise EDS da amostra Controle apresenta em sua composição os elementos alumínio, material do qual é formado o eletrodo; sódio e silício, proveniente do eletrólito utilizado (Silicato de sódio) e oxigênio, diretamente relacionado com o óxido formado pelo processo (Al_2O_3).

Figura 20 - (a) Micrografia da amostra PP_01 de alumínio, análise EDS para os elementos (b) flúor, (c) carbono e (d) espectro da análise.



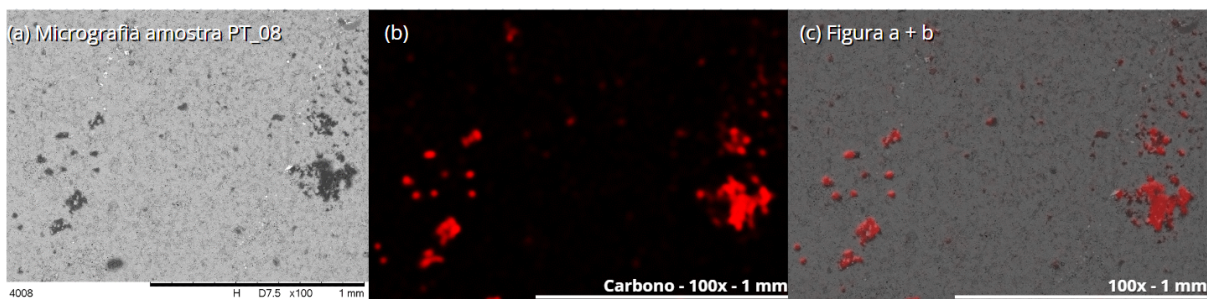
(d) Espectro da análise EDS da amostra PP_01



Fonte: Acervo próprio.

Com a análise EDS da amostra PP_01, além dos elementos alumínio, sódio, oxigênio e silício, que já eram esperados, foram identificados dois elementos que não estavam presentes na amostra Controle: flúor e carbono. O flúor possivelmente provém de fragmentos desprendidos da fita veda rosca, utilizado na montagem do eletrodo de trabalho para conter infiltrações, que é composta por resinas e politetrafluoretileno. A presença do carbono acredita-se ser proveniente dos microplásticos que aderiram à superfície do óxido no processo de *PEO*. Na Figura 21 é ilustrada a sobreposição da micrografia e o resultado da análise EDS do carbono, ficando evidente que os pontos escuros encontrados nas amostras são, de fato, carbono condutor.

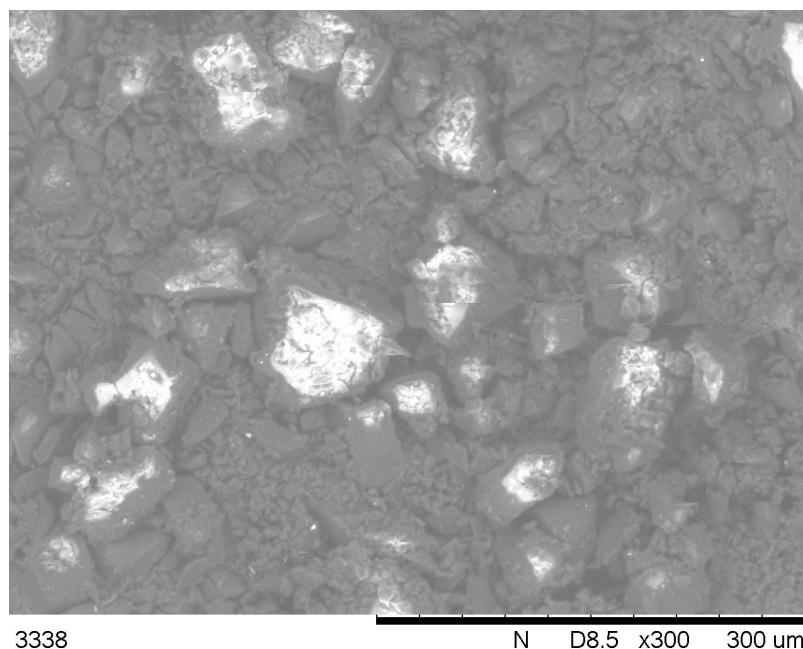
Figura 21 - Análise EDS da amostra PT_08: presença do elemento carbono.



Fonte: Acervo próprio.

Importante ressaltar o funcionamento do MEV para amostras condutoras e não condutoras. O MEV emite um feixe de elétrons na superfície da amostra, fazendo o rastreamento para frente e para trás da superfície (varredura). O rastreamento identifica as diferenças na superfície, onde “buracos” e fissuras aparecem mais escuros e protuberâncias aparecem mais claras, processo que demora apenas alguns segundos, gerando uma imagem com percepção de profundidade (Castro, 2002). Devido à interação do feixe de elétrons com a amostra, alguns são conduzidos para equipamento aterrado, por isso a amostra deve ser condutora. No caso de amostras não condutoras, como os polímeros, a qualidade da imagem é comprometida, com aspecto “esbranquiçado”, como é possível perceber na figura 22.

Figura 22 - Micrografia de amostra de PP sem passar pela metalização.

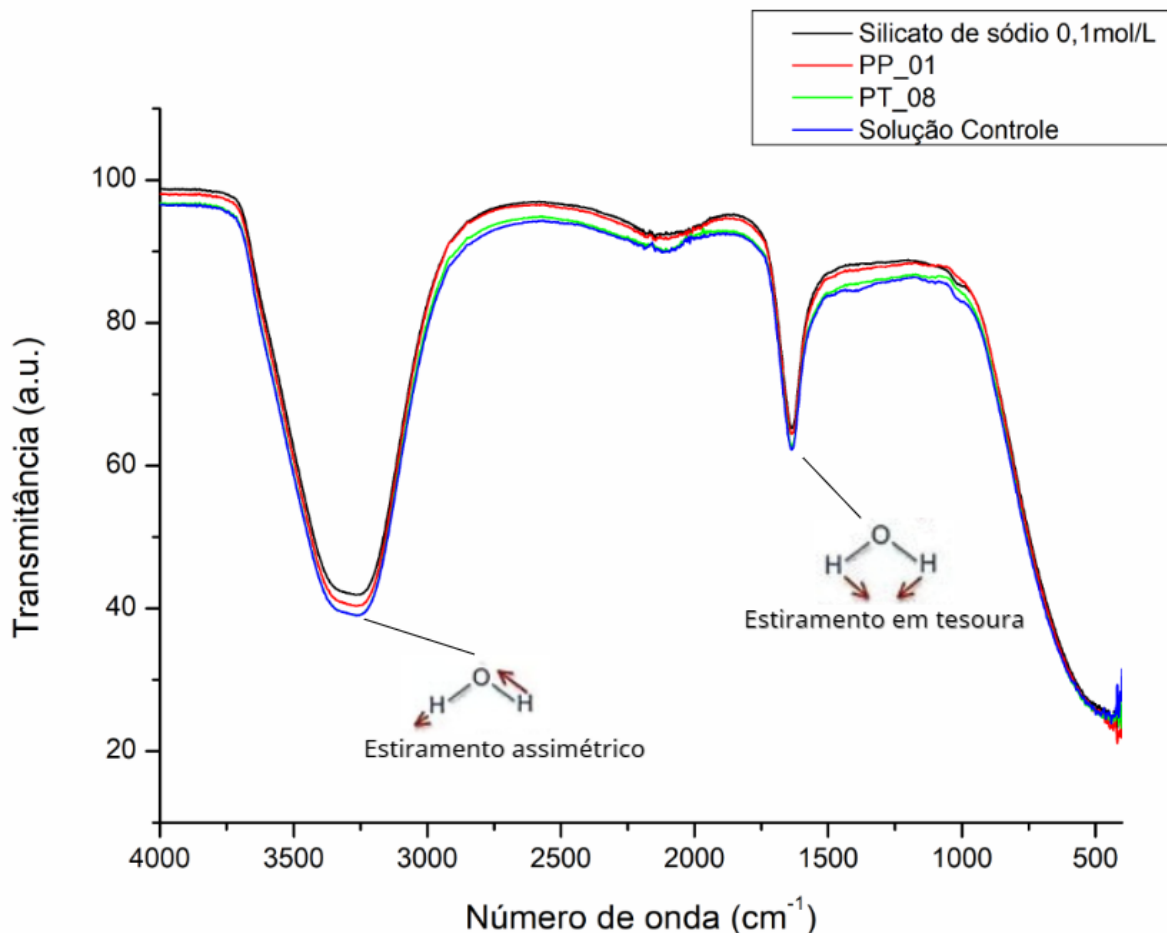


Fonte: Acervo próprio.

Nesses casos, é possível tratar as amostras previamente, realizando recobrimento com uma camada metálica por uma máquina chamada metalizadora (Dedavid, 2007). Esse processo de metalização foi feito com as amostras de microplásticos, mas não com as amostras dos eletrodos e, mesmo assim, os fragmentos de carbono detectados na superfície do filme óxido não apresentam características de baixa condutividade podendo ser classificados como carbono inorgânico (grafite), sugerindo que houve a formação de carbono condutor nos tratamentos realizados em contato com as amostras de PP e PT.

Visto que houve pequenas modificações no microplástico pelo processo *PEO*, foi feita análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com os eletrólitos a fim de identificar se houve migração de partículas, ou outras substâncias, liberadas do MP para o meio eletrolítico durante o tratamento.

Figura 23 - Análise FTIR da solução de silicato de sódio 0,1 mol/L proveniente dos processos de tratamento das amostras Controle, PP_01 e PT_08.



Fonte: Elaborado pela autora.

A comparação dos espectros das amostras de solução de silicato de sódio 0,1 mol/L e as demais após anodização é mostrada na Figura 23. Analisando as curvas não houve diferença mensurável entre elas, logo, não foi possível identificar mudanças significativas no eletrólito a partir do processo *PEO* com as amostras de microplásticos. É possível observar que, devido a concentração do eletrólito ser baixa, o espectro dos eletrólitos possui sinais semelhantes ao da água, logo se espera dois tipos principais de vibrações, em torno de $\sim 3357 \text{ cm}^{-1}$ para estiramento assimétrico e $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ para curvatura em tesoura (Palência, 2018).

Dessa maneira, apesar da presença de microfissuras nas amostras de PP e planos de fratura e linhas de fusão nas amostras de PT, não é possível afirmar que o processo *PEO* é eficiente na remediação de microplásticos ou se essas modificações são provenientes dos demais processos físicos, sendo possível explorar posteriormente as variáveis do processo para obter respostas mais precisas. Apesar disso, a presença de carbono condutor na

superfície do óxido anódico é uma evidência de que houve interação entre o eletrodo e os microplásticos, sendo possível investigar a possibilidade de utilização desta metodologia para outras finalidades, além da degradação de MP como, por exemplo, a dopagem dos filmes óxidos formados.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi utilizado o processo oxidativo avançado (POA) denominado oxidação eletrolítica a plasma (*PEO*) como alternativa para remediação de microplásticos de polipropileno (PP) e tinta azul (PT).

Os resultados demonstraram que, pelas curvas de anodização associadas ao processo, foi possível realizar o processo *PEO* com a liga de alumínio utilizada como substrato e silicato de sódio + microplásticos como eletrólito.

Pela perspectiva de análise da superfície dos microplásticos, houve pequenas alterações na estrutura do material polimérico, pela sutil presença de fissuras, aumento da rugosidade da superfície no PP e presença de cisalhamento e fusão de esferas no PT. Contudo, resultados semelhantes foram observados nas amostras de controle (sem processo *PEO*), não sendo possível afirmar se as modificações foram causadas exclusivamente pelo processo *PEO* ou pelas condições físicas do processo (temperatura, agitação, filtração).

Para as amostras de eletrodos, partindo das micrografias e análise de EDS, é possível afirmar que houve aderência do microplástico das amostras PP e PT ao filme óxido na superfície do substrato, formando carbono condutor, sendo possível aprofundamento nos estudos de dopagem dos filmes óxidos utilizando microplásticos. Com isso, os eletrólitos utilizados nos processos *PEO* foram analisados por meio do FTIR, mas não foram encontradas mudanças significativas entre estes e a amostra controle.

7. REFERÊNCIAS

ARIAS-ANDRES, Maria; KLÜMPER, Uli; ROJAS-JIMENEZ, Keilor; *et al.* Microplastic pollution increases gene exchange in aquatic ecosystems. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 253–261, 2018.

ARRABAL, R.; MOHEDANO, M.; MATYKINA, E.; PARDO, A.; MINGO, B.; MERINO, M. C. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α -Al₂O₃ particles. *Surface and Coatings Technology*, v. 269, p. 64-73, Mai. 2015.

ATTARZADEH, N.; RAMANA, C. V. Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Zirconium (Zr) and Zr-Alloys: Part-II: Properties and Applications. *Coatings*, v. 11, n. 6, Mai. 2021.

AUTA, H.S. ; EMENIKE, C.U. ; FAUZIAH, S.H. Screening of Bacillus strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation. *Environmental Pollution*, v. 231, p. 1552–1559, 2017.

BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; MOLAEI, M. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review. *Surfaces and Interfaces*, v. 21, Dez. 2020

BENDAOUD, A.; TILMATINE, A.; MEDLES, K.; YOUNES, M.; BLEJAN, O.; DASCALESCU, L. Experimental Study of Corona Discharge Generated in a Modified WirePlate Electrode Configuration for Electrostatic Processes Applications. *IEEE*, Out. 2008.

BRITO, Diego Aparecido Silva de. 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, o Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2022.

Disponível

em:

<[https://repositorio.ufms.br/retrieve/4d43c896-0260-4333-a8e2-7de5028341fd/Estudo%20da%20Degrada%3%a7%3%a3o%20de%20Micropl%3%a1sticos%20em%20%3%81gua%](https://repositorio.ufms.br/retrieve/4d43c896-0260-4333-a8e2-7de5028341fd/Estudo%20da%20Degrada%3%a7%3%a3o%20de%20Micropl%3%a1sticos%20em%20%3%81gua%20)

20e%20Efluente%20Secund%a1rio%20de%20Esta%a7%a3o%20de%20Tratamento%20de%20Esgoto%20por%20Processos%20Baseados%20em%20Oz%b4nio.pdf>.

Acesso em: 31 jul. 2023.

BRITTO, Jaílides Marques ; RANGEL, Maria do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

BULE MOŽAR, Kristina; MILOLOŽA, Martina; MARTINJAK, Viktorija; *et al.* Potential of Advanced Oxidation as Pretreatment for Microplastics Biodegradation. *Separations*, v. 10, n. 2, p. 132, 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2297-8739/10/2/132>>. Acesso em: 31 jul. 2023.

CALLISTER, Willian D.; RETHWISCH, David G. *Ciência dos materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASTRO, Luis Antônio Suita de. *Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura*. [s.l.: s.n.], 2002. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/744135/1/documento93.pdf>>. Acesso em: 31 jul. 2023.

CHEN, Xianchuan; XIONG, Xiong; JIANG, Xiaoming; *et al.* Sinking of floating plastic debris caused by biofilm development in a freshwater lake. *Chemosphere*, v. 222, p. 856–864, 2019.

CHEN, Zhi; ZHAO, Wenqi; XING, Ruizhi; *et al.* Enhanced in situ biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, p. 121271, 2020.

CLYNE, Trevor William ; TROUGHTON, Samuel Christopher. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, v. 64, n. 3, p. 127–162, 2018.

CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, v. 64, n. 3, Abr. 2018.

COLE, Matthew; LINDEQUE, Pennie ; HALSBAND, Claudia. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.

CURREN, Emily ; LEONG, Sandric Chee Yew. Profiles of bacterial assemblages from microplastics of tropical coastal environments. *Science of The Total Environment*, v. 655, p. 313–320, 2019.

DARBAND, G. B.; ALIOFKHAZRAEI, M.; HAMGHALAM, P.; VALIZADE, N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 5, n. 1, p. 74-132, Mar. 2017.

DEDAVID, Berenice; GOMER, Carmem ; MACHADO, Giovanna . Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. [s.l.]: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qPyfKsSP8fUC&oi=fnd&pg=PA6&dq=carbono+microscopio+eletronico+de+varredura&ots=PThJepeDTN&sig=zrkxv7H_0Ydp4zRoBovGAN9N2Qk#v=onepage&q=metalar&f=false>. Acesso em: 31 jul. 2023.

DEWIL, Raf; MANTZAVINOS, Dionissios ; POULIOS , Ioannis ; *et al.* New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, v. 195, n. 93-99, 2017.

DI MARTINO, Patrick . Extracellular polymeric substances, a key element in understanding biofilm phenotype. *AIMS Microbiol.*, v. 4, p. 274–288, 2018.

FENDALL, Lisa S. ; SEWELL, Mary A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, n. 8, p. 1225–1228, 2009.

FOULON, Valentin; FRÉDÉRIQUE LE ROUX; LAMBERT, Christophe; *et al.* Colonization of Polystyrene Microparticles by *Vibrio crassostreae*: Light and Electron Microscopic Investigation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 50, n. 20, p. 10988–10996, 2016.

FU, Lina; LI, Jing; WANG, Guoyu; *et al.* Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 217, p. 112207, 2021.

GANIYU, Soliu O.; OTURAN, Nihal; RAFFY, Stéphane; *et al.* Use of Sub-stoichiometric Titanium Oxide as a Ceramic Electrode in Anodic Oxidation and Electro-Fenton Degradation of the Beta-blocker Propranolol: Degradation Kinetics and Mineralization Pathway. *Electrochimica Acta*, v. 242, p. 344–354, 2017.

GRAHAM, Erin R. ; THOMPSON, Joseph T. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 368, n. 1, p. 22–29, 2009.

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

HO, Wai-Kit; JAPHET CHEUK-FUNG LAW; JASON CHO-WAI LO; *et al.* Sorption Behavior, Speciation, and Toxicity of Microplastic-Bound Chromium in Multisolute Systems. *Environ. Sci. Technol.* , v. 10, n. 1, p. 27–32, 2022.

HOSSAIN, Mohammed R.; JIANG, Miao; WEI, QiHuo; *et al.* Microplastic surface properties affect bacterial colonization in freshwater. *Journal of Basic Microbiology*, v. 59, n. 1, p. 54–61, 2018.

Hussein, R.; Northwood, D.; Nie, X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2010, 28, 766-773.

JAMIESON, A. J.; BROOKS, L. S. R.; REID, W. D. K.; *et al.* Microplastics and synthetic particles ingested by deep-sea amphipods in six of the deepest marine ecosystems on Earth. *Royal Society Open Science*, v. 6, n. 2, p. 180667, 2019.

Jiang, B.; Wang, Y. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In *Surface engineering of light alloys*, Elsevier: 2010; pp. 110-154.

JIAO, Xingchen; ZHENG, Kai; CHEN, Qingxia; *et al.* Photocatalytic Conversion of Waste Plastics into C2 Fuels under Simulated Natural Environment Conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 59, n. 36, p. 15497–15501, 2020.

Kalcíková, G. ; Skalar, T. ; Marolt, G. ; Jemec Kokalj, A. Uma concentração ambiental de microplásticos envelhecidos com prata adsorvida afeta significativamente os organismos aquáticos . *Água Res.* 2020 , 175 , 115644 , DOI: 10.1016/j.watres.2020.115644

KARBASI, Minoo; NIKOOMANZARI, Elham; HOSSEINI, Reza; *et al.* A review on plasma electrolytic oxidation coatings for organic pollutant degradation: How to prepare them and what to expect of them? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 3, p. 110027, 2023.

LAI, Jiangnan; SUNDERLAND, Bob; XUE, Jianming; *et al.* Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 10, p. 3375–3379, 2006.

LESLIE, Heather A.; J. M. VAN VELZEN, Martin; BRANDSMA, Sicco H.; *et al.* Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, v. 163, n. 107199, p. 107199, 2022.

LI, Boqing; DING, Yunfei; CHENG, Xue; *et al.* Polyethylene microplastics affect the distribution of gut microbiota and inflammation development in mice. *Chemosphere*, v. 244, p. 125492, 2020.

LIU, Fan; NORD, Nadia B; BESTER, Kai; *et al.* Microplastics Removal from Treated Wastewater by a Biofilter. *Water*, v. 12, n. 4, p. 1085, 2020.

LI, X., MEI, Q., CHEN, L., ZHANG, H., DONG, B., DAI, X., HE, C., & ZHOU, J. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Research*, v. 157, p.228–237,2019.

MANOJKUMAR, P.; LOKESHKUMAR, E.; SAIKIRAN, A.; *et al.* Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO₂ coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 825, p. 154092, 2020.
Disponível

MANRICH, Silvio. *Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.* 2ª. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

MAO, R., LANG, M., YU, X., WU, R., YANG, X., & GUO, X. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, p. 122515., 2020.

MAO, Xi; XU, Yuchen; CHENG, Zhong; *et al.* The impact of microplastic pollution on ecological environment: a review. *IMR Press*, v. 27, n. 2, 2022.

MARTINS, Gabriel Moraes Reche. *Investigação Da Dopagem Anódica De Filmes De Al₂O₃ Com Zinco Pelo Processo De Oxidação Eletrolítica A Plasma (PEO)*. 58f. TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba Orientador (a): Francisco Trivinho Strixino. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/18036/TCC%20-%20Arquivo%20Final.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 31 jul. 2023.

MAXIMOV, A. I.; KHLUSTOVA, A. V. Optical emission from plasma discharge in electrochemical systems applied for modification of material surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 21, p. 8782-8788, Ago. 2007

MÉLO, T. J. A. DE . *et al.* Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS. *Polímeros*, v. 10, n. 2, p. 82–89, abr. 2000.

MOLAEI, M.; NOURI, M.; BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A. Improving surface features of PEO coatings on titanium and titanium alloys with zirconia particles: A review. *Surfaces and Interfaces*, v. 22, Fev. 2021

MONTAGNER, Cassiana; DIAS, Mariana; PAIVA, Eduardo; *et al.* MICROPLÁSTICOS: OCORRÊNCIA AMBIENTAL E DESAFIOS ANALÍTICOS. *Química Nova*, v. 44, n. 10, 2021.

MOREIRA, Francisca C.; GARCIA-SEGURA, Sergi; VILAR, Vítor J.P.; *et al.* Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142-143, p. 877–890, 2013.

MOYAL, Joshua; DAVE, Preeti H; WU, Mengjie; *et al.* Impacts of Biofilm Formation on the Physicochemical Properties and Toxicity of Microplastics: A Concise Review. *Reviews Env. Contamination*, v. 261, n. 1, 2023.

MUNNO, Keenan et al. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2018.

NABI, Igra; BACHA, Aziz-Ur-Rahim; LI, Keifan; *et al.* Complete Photocatalytic Mineralization of Microplastic on TiO₂ Nanoparticle Film. *iScience*, v. 23, n. 7, p. 101326, 2020.

NAPPER, Imogen E.; DAVIES, Bede F.R.; CLIFFORD, Heather; *et al.* Reaching New Heights in Plastic Pollution—Preliminary Findings of Microplastics on Mount Everest. *One Earth*, v. 3, n. 5, p. 621–630, 2020.

NI, Bing-Jie; ZHU, Zhuo-Ran; LI, Wei-Hua; *et al.* Microplastics Mitigation in Sewage Sludge through Pyrolysis: The Role of Pyrolysis Temperature. *Environmental Science & Technology Letters*, v. 7, n. 12, p. 961–967, 2020.

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

OSMAN, Ahmed I.; HOSNY, Mohamed; ELTAWEIL, Abdelazeem S.; *et al.* Microplastic sources, formation, toxicity and remediation: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 21, 2023.

PALENCIA, Manuel. Functional transformation of Fourier-transform mid-infrared spectrum for improving spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions. *Journal of Advanced Research*, v. 14, p. 53–62, 2018.

PARK, Hanbai ; PARK, Beomseok. Review of Microplastic Distribution, Toxicity, Analysis Methods, and Removal Technologies. *Water*, v. 13, n. 19, p. 2736, 2021.

PISSOLITTO, Y. B. Propriedades fotocatalíticas de óxidos mistos preparados por Oxidação eletrolítica a plasma (PEO). 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa De Pós-Graduação Ciência Dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2021. Disponível em:

[https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/14917/Disserta%
c3%a7%
c3%a3o%20-%20Yasmin%20Bastos%20Pissolitto%20-%20Corrigido.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/14917/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20-%20Yasmin%20Bastos%20Pissolitto%20-%20Corrigido.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Acesso em 31 jul. 2023.

PLASTICSEUROPE. *Plastics - the Facts 2022*. [s.l.: s.n.], 2022. Disponível em: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tu_e_19-10-1.pdf>. Acesso em: 31 jul. 2023.

RAGUSA, Antonio; NOTARSTEFANO, Valentina; SVELATO, Alessandro; *et al.* Raman Microspectroscopy Detection and Characterisation of Microplastics in Human Breastmilk. *Polymers*, v. 14, n. 13, p. 2700, 2022.

SCHMITT, Brian R. ; KIM, Heung ; URBAN, Marek W. Microwave plasma reactions of imidazole on poly(vinyl chloride) surfaces: A spectroscopic study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, n. 1, 1999.

SIEBER, M.; MEHNER, T.; DIETRICH, D.; ALISCH, G.; NICKEL, D.; MEYER, D.; SCHARF, I.; LAMPKE, T. Wear-resistant coatings on aluminium produced by plasma anodizing - A correlation of wear properties, microstructure, phase composition and distribution. *Surface and Coatings Technology*, v. 240, p. 96-102, Fev. 2014.

Simchen, F.; Sieber, M.; Kopp, A.; Lampke, T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. *Coatings* 2020, 10, 628.

Sluginov, N. On luminous phenomén, observed in liquids during electrolysis. *Russ. Phys. Chem. Soc* 1880, 12, 193-203.

SOUZA, F. L.; LANZA, M. R. V.; LLANOS, J.; *et al.* A wind-powered BDD electrochemical oxidation process for the removal of herbicides. *Journal of Environmental Management*, v. 158, p. 36–39, 2015.

SOWA, M.; KAZEK-KESIK, A.; KRZAKALA, A.; SOCHA, R. P.; DERCZ, G.; MICHALSKA, J.; SIMKA, W. Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 18, p. 3129–3142, 2014

SRINIVASAN, P. B.; LIANG, J.; BLAWERT, C.; STÖRMER, M.; DIETZEL, W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 7, p. 4212-4218, Jan. 2009.

STOJADINOVIĆ, S.; TADIĆ, N.; RADIĆ, N.; *et al.* Synthesis and characterization of Al₂O₃/ZnO coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 276, p. 573–579, 2015.

TADIĆ, Nenad; STOJADINOVIĆ, Stevan; RADIĆ, Nenad; *et al.* Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 305, p. 192–199, 2016.

TANG, Ye; ZHANG, Suhua; SU, Yinglong; *et al.* Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, v. 406, p. 126804, 2021.

UGWU, Kevin; HERRERA, Alicia ; GÓMEZ, May. Microplastics in marine biota: A review. *Marine Pollution Bulletin*, v. 169, 2021.

UNESCO. The United Nations Decade of Ocean Science for Sustainable Development | International Working Group. projects.noc.ac.uk. Disponível em: <https://projects.noc.ac.uk/iwg/decade-undos?gclid=Cj0KCQjwnMWkBhDLARIsAHBOftp0Q4uIXPsMHIRUA_6oYlr1t6R75-En2CFGMwuviWLW3gW1szO0uIQaAthPEALw_wcB>. Acesso em: 31 jul. 2023.

UNITED NATIONS. The future we want. [s.l.: s.n.], 2012. Disponível em: <<https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/13662/N1238164.pdf?sequence=1&%3BisAllowed=>>>. Acesso em: 31 jul. 2023.

VASILYEVA, M S; RUDNEV, V S; SERGEEV, A A; *et al.* Composition, structure, and photocatalytic properties of Fe-containing oxide layers on titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 53, n. 5, p. 879–888, 2017.

VIRŠEK, Manca Kovač ; LOVŠIN, Marija Nika ; KOREN, Špela ; *et al.* Microplastics as a vector for the transport of the bacterial fish pathogen species *Aeromonas salmonicida*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 125, p. 301–309, 2017.

WANG, L.; CHEN, L.; YAN, Z.; FU, W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes. *Surface and Coatings Technology* 2010, 205, 1651- 1658.

WANG, Yuan; WANG, Xuejiang; LI, Yuan; *et al.* Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics. *Chemical Engineering Journal*, v. 392, p. 123808, 2020.

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

XU, Baile; LIU, Fei; BROOKES, Philip C.; *et al.* The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, v. 131, p. 191–196, 2018.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, v. 200, n. 1-4, p. 172-184, Nov. 2002

ZAFAR, Rabia; PARK, Seon Yeong ; KIM, Chang Gyun. Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process. *Environmental Engineering Research*, v. 26, n. 5, 2020.

ZETTLER, Erik R.; MINCER, Tracy J. ; AMARAL-ZETTLER, Linda A. Life in the “Plastisphere”: Microbial Communities on Plastic Marine Debris. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 13, p. 7137–7146, 2013.

ZHAO, Qiancheng; ZHU, Long; WENG, Jiaming; *et al.* Detection and characterization of microplastics in the human testis and semen. *Science of The Total Environment*, v. 877, p. 162713, 2023.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A - Micrografias de MEV dos microplásticos das amostras PP - replicatas.

Figura 1 - Amostra PP_02.

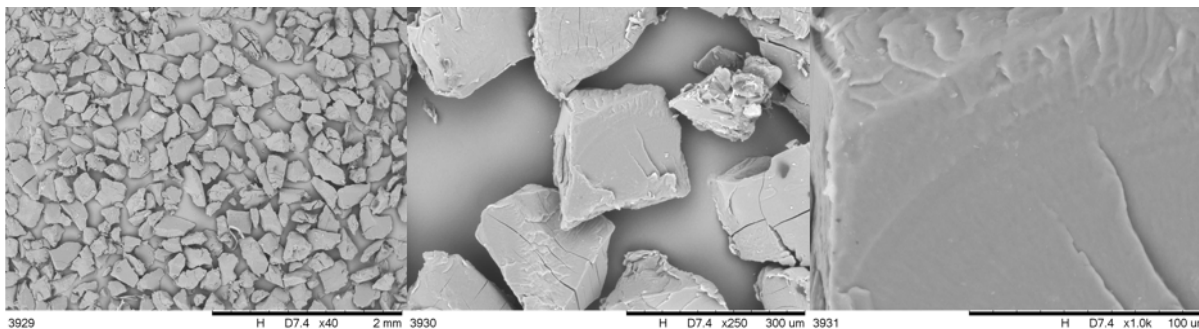


Figura 2 - Amostra PP_03.

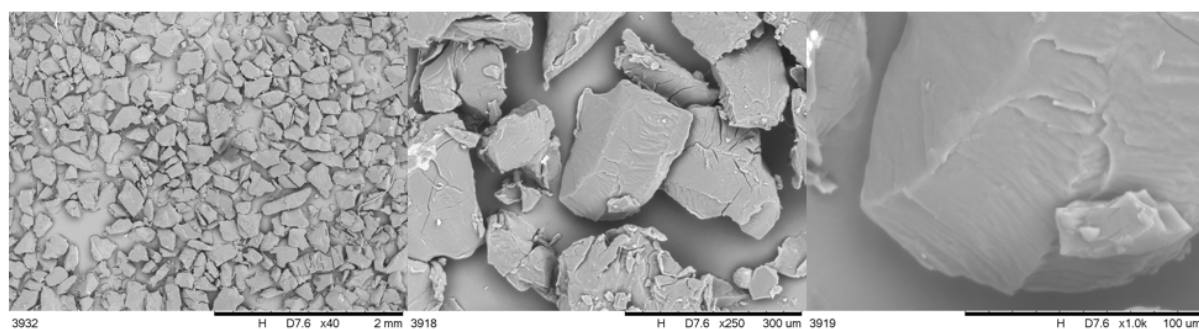
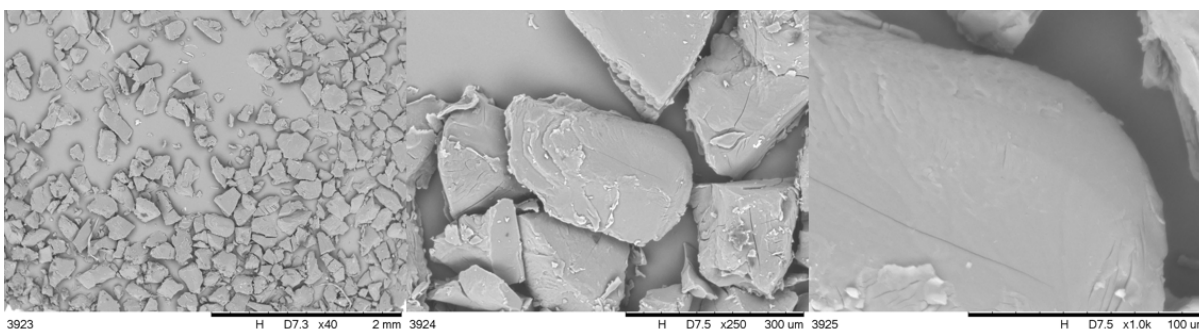


Figura 3 - Amostra PP_04.



APÊNDICE B - Micrografias de MEV da superfície dos eletrodos para as amostras controle, PP e PT.

Figura 4 - Amostra controle.

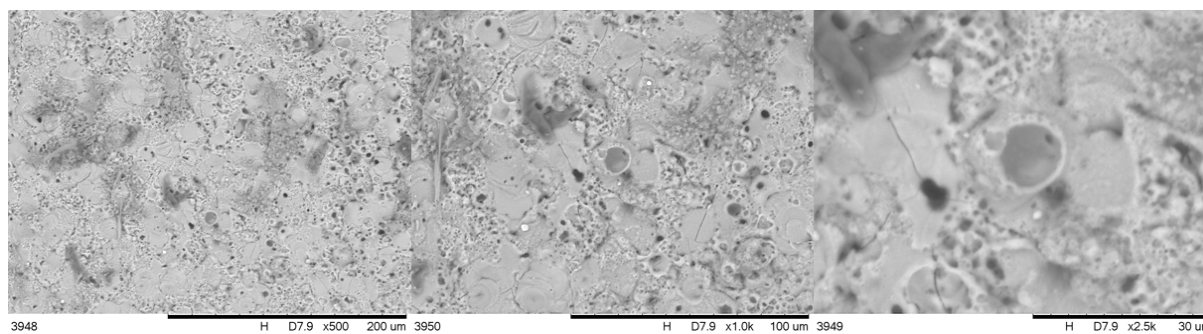


Figura 5 - Amostra PP_01 nos pontos (a) #2 na interface do óxido formado e eletrodo de alumínio e (b) #3 superfície do óxido contendo fragmento da fita veda rosca.

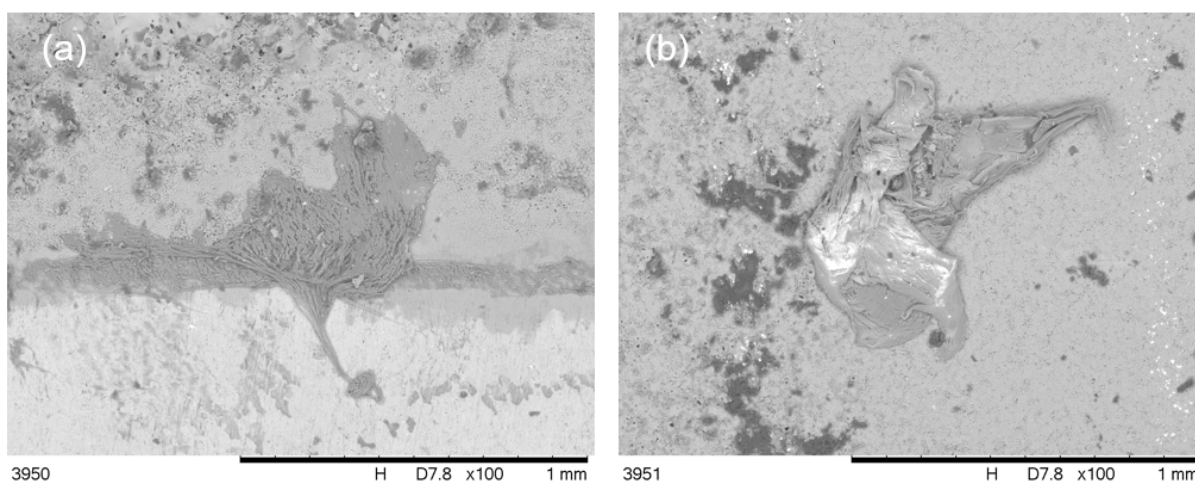


Figura 6 - Amostra PP_02.

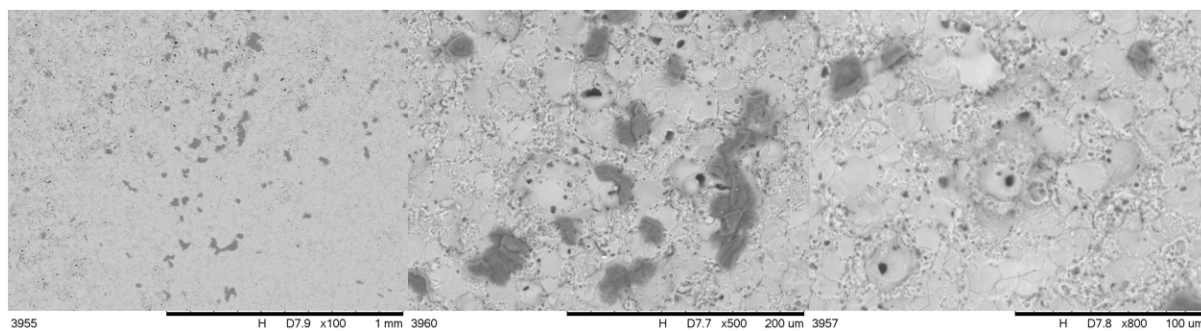


Figura 7 - Amostra PP_03.

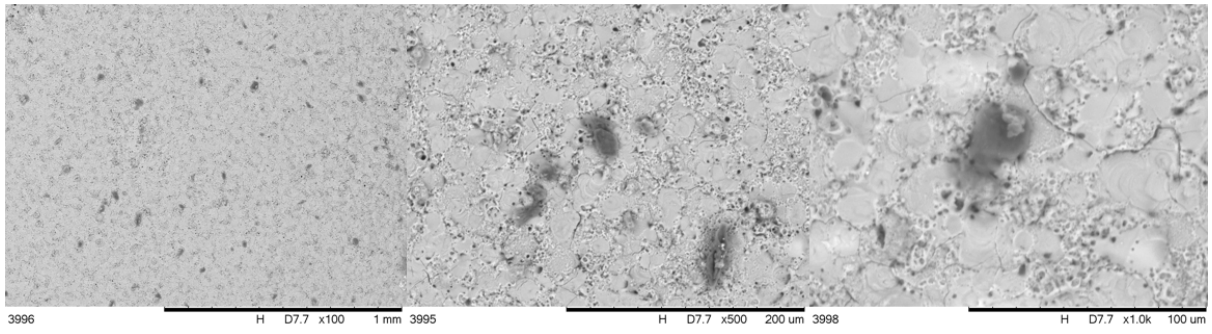


Figura 8 - Amostra PP_04.

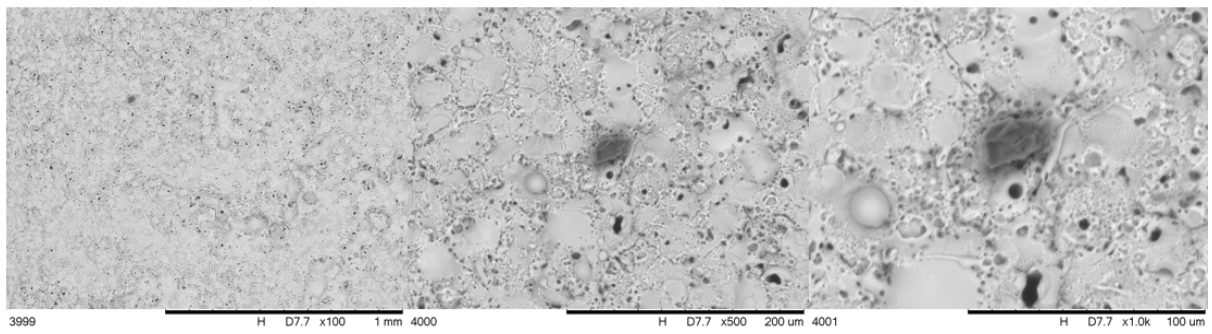


Figura 9 - Amostra PP_06.

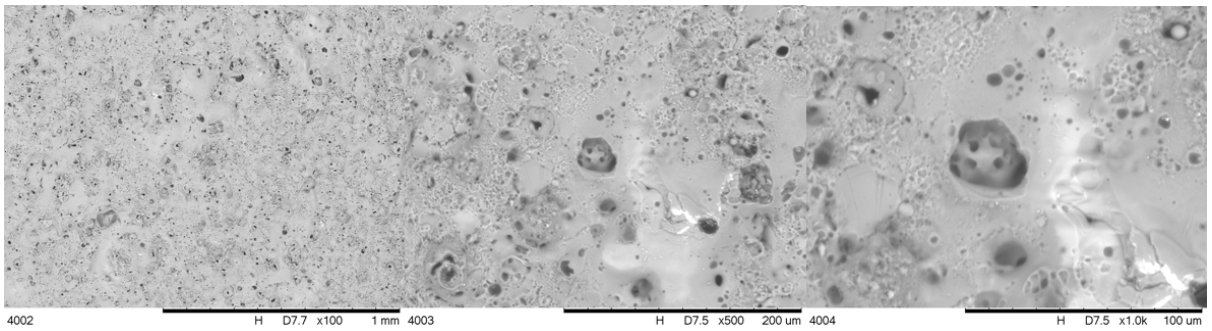


Figura 10 - Amostra PT_05.

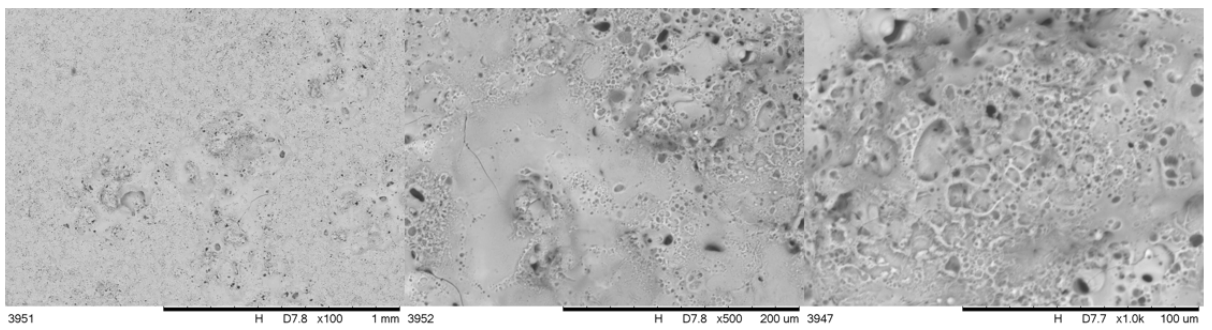


Figura 11- Amostra PT_07.

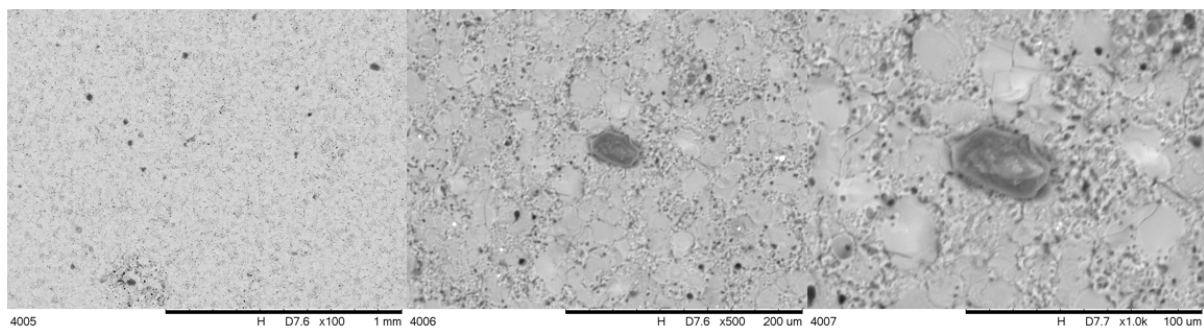
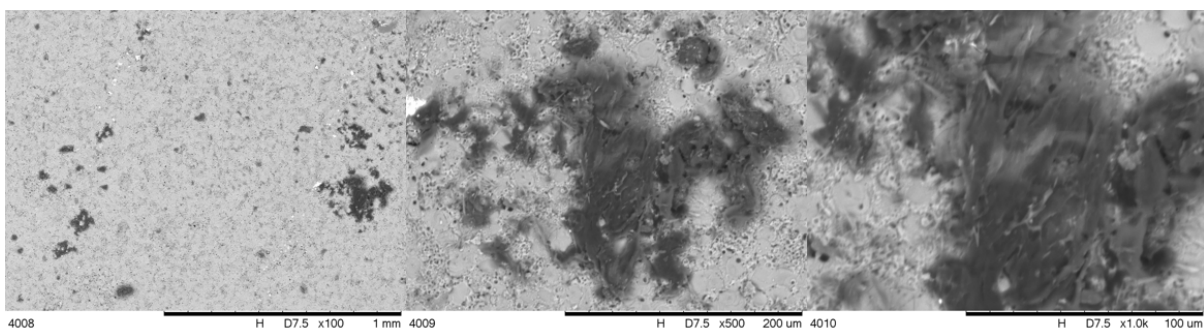


Figura 12 - Amostra PT_08.



APÊNDICE E - Micrografias de MEV e análise EDS das amostras de PP e PT.

Figura 13 - Amostra PP_01 no ponto #2.

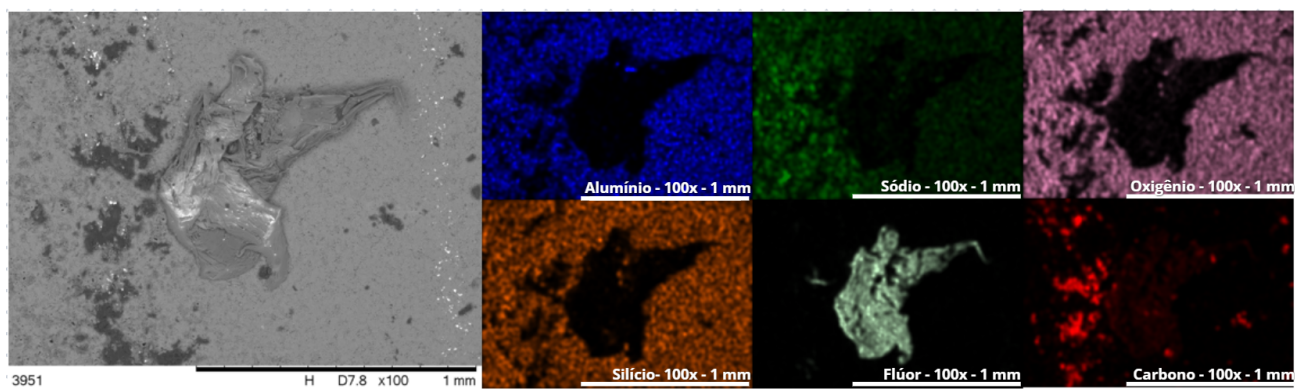


Figura 14 - Amostra PP_01 no ponto #3.

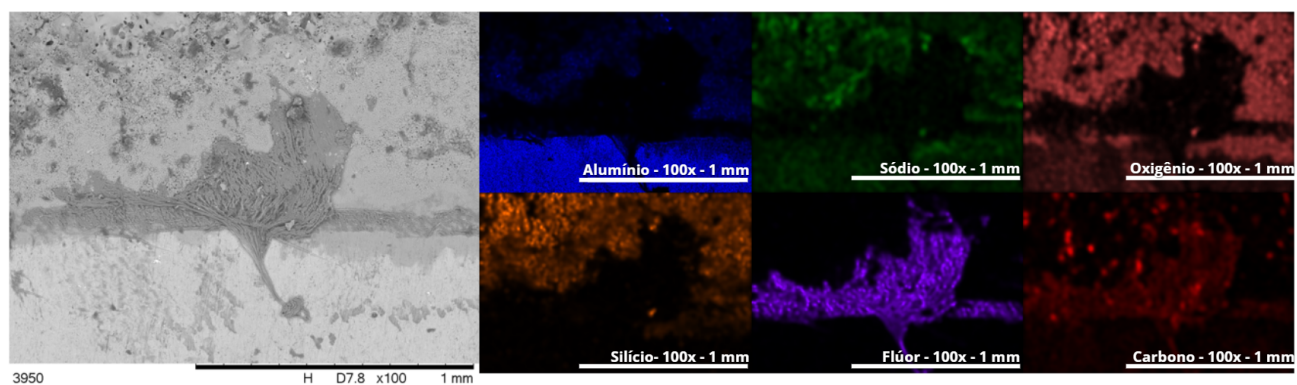


Figura 15 - Amostra PP_02.

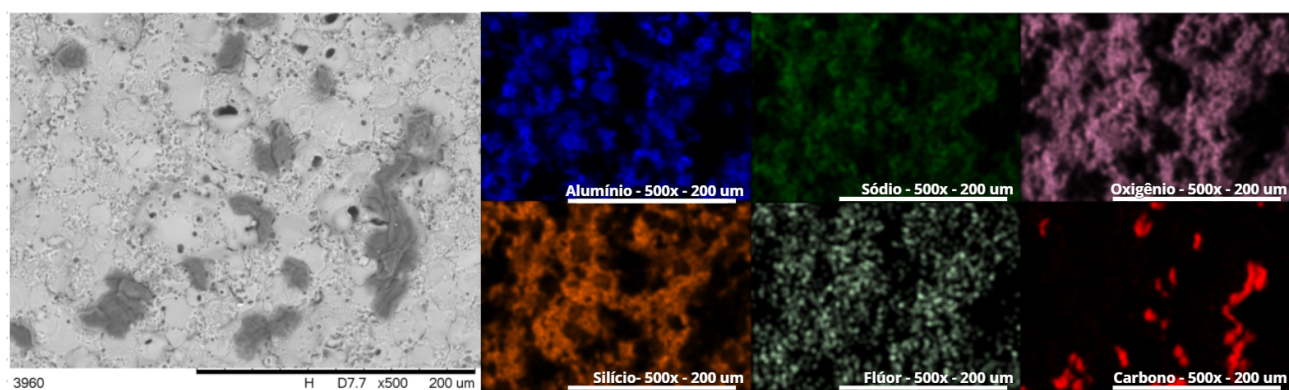


Figura 16 - Amostra PP_03.

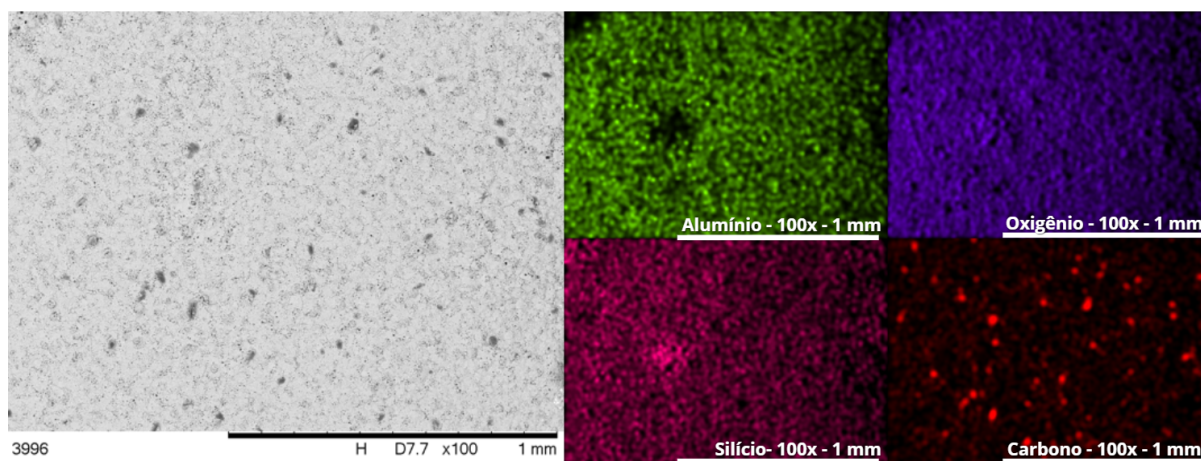


Figura 17 - Amostra PP_04.

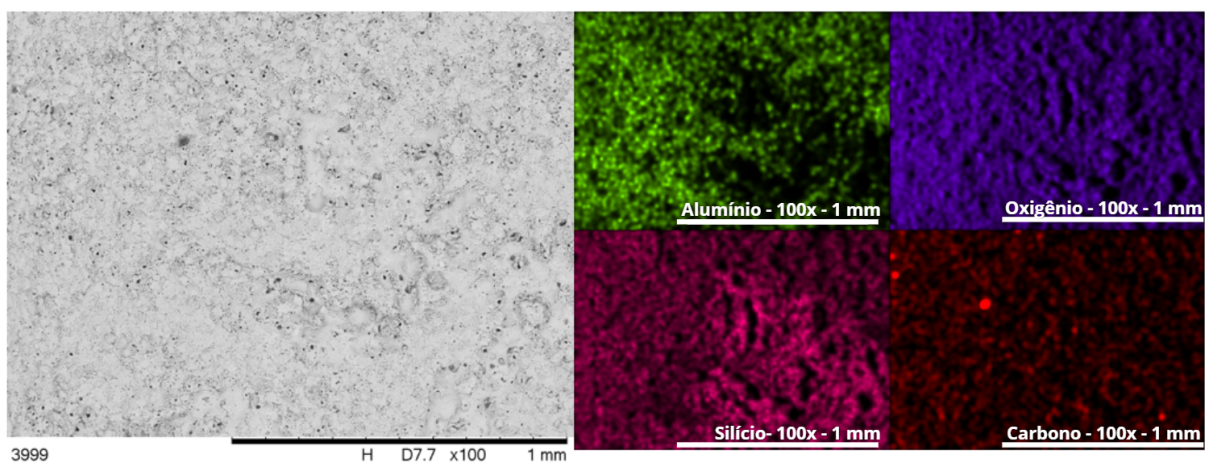


Figura 18 - Amostra PP_06.

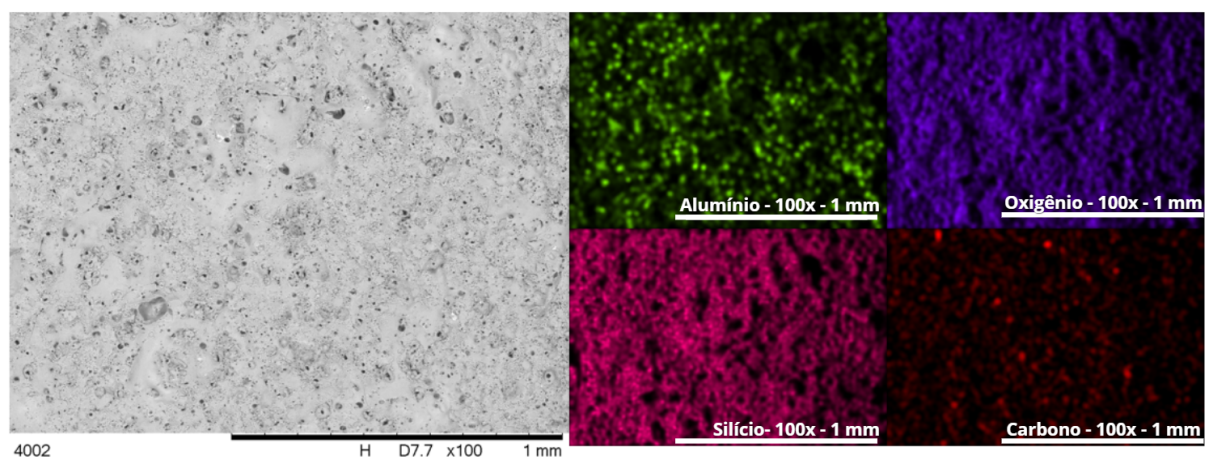


Figura 19 - Amostra PT_05.

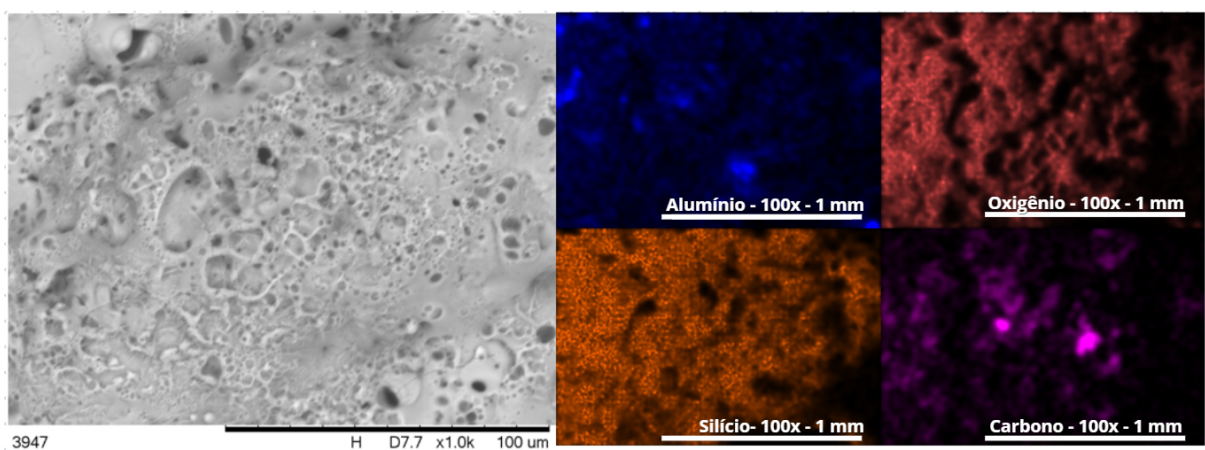


Figura 20 - Amostra PT_07.

