

1 2 9 0



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Daniel Paciência Rodrigues

***AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE
MICROPLÁSTICOS NOS EFLUENTES DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUAIS: CARACTERIZAÇÃO DOS
MICROPLÁSTICOS E ABORDAGENS VERDES
PARA A SUA REMOÇÃO***

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Química,
Biossistemas orientada pela Professora Doutora Maria da Graça
Bontempo Vaz Rasteiro e Doutor Luís Carlos Henrique Alves e
apresentada no Departamento de Engenharia Química, Faculdade de
Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

setembro de 2022

Avaliação da existência de microplásticos nos efluentes de estações de tratamento de águas residuais: caracterização dos microplásticos e abordagens verdes para a sua remoção

Orientação:

Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro

Doutor Luís Carlos Henrique Alves

Autor:

Daniel Paciência Rodrigues



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Coimbra, setembro de 2022

“Ninguém deve perder a chance de aprender com os próprios erros, embora custe um pouco, o aprendizado pode abrir a porta do saber...”

Lord Manollo, (sem data)

Agradecimentos

Agradeço a todos os elementos envolvidos neste percurso e que contribuíram para o sucesso desta Dissertação, sem a ajuda de todos não teria sido possível a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, um agradecimento especial à Professora Doutora Maria Graça Rasteiro, ao Doutor Luís Alves e à Mestre Solange Magalhães pela oportunidade de realizar este trabalho, pela disponibilidade, atenção, transmissão de conhecimentos e ajuda durante os últimos meses.

A todo o pessoal dos laboratórios B29, B30 e B31, por toda a paciência e pela grande ajuda prestada desde o trabalho laboratorial, conselhos e guias de ajuda, bem como pela famosa hora do “café”.

À Engenheira Maria João e à Doutora Ana Borba, pela rápida realização e entrega dos resultados de todas as amostras enviadas.

Um agradecimento aos docentes do Departamento de Química pelo auxílio prestado sempre que necessitei de utilizar as instalações para realização do trabalho.

Ao Doutor João Rodrigues do CICECO da Universidade de Aveiro, pelo realização e entrega dos resultados para o RMN.

A todos os colegas e amigos que me acompanharam ao longo de todo o percurso académico, por todos os momentos partilhados e apoio prestado, que se tornaram a minha família de Coimbra. Destacando o meu Gang do Uno que desde o primeiro dia estive lá para mim. A família de praxe que tão bem me acolheu em especial o Mestre Hugo Gonçalves. À Mestre Daniela Pereira pela revisão e apoio. Por fim, à Mariana Rodrigues, sem ela não teria conseguido todas as vitórias ao longo deste percurso. A vocês um enorme e sincero obrigado!

Aos amigos de Alcobaça, aos quais durante 5 anos não tive a disponibilidade para passar mais tempo com eles, mas que estão sempre lá para mim!

Ao Badminton de Alcobaça e Coimbra pela família que são para mim, e por todas as alegrias que me proporcionaram que ultrapassam todos os infortúnios pelo caminho.

Aos meus pais e à restante família, por me proporcionarem as melhores condições possíveis ao longo destes anos, pelo incentivo e acreditarem sempre em mim. Sempre me ensinaram a lutar pelos meus objetivos e agora posso dizer que mais um foi concluído.

A todos aqueles que não foram aqui mencionados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para este percurso, o meu sincero obrigada!

Resumo

Desde 1907, com o desenvolvimento do primeiro plástico, estes ganharam grande relevância no nosso cotidiano tendo aplicação em diversas áreas. No entanto, apesar das excelentes propriedades apresentadas, os plásticos são materiais que apresentam um enorme potencial de poluição para o meio ambiente, dada a sua baixa biodegradabilidade. Este risco de poluição é altamente potenciado pelo mau uso dado pelo ser humano, e também pela falta de cultura de reutilização e reciclagem, que apenas agora começam a ser implementadas. A excessiva utilização dos plásticos, que posteriormente, por fragmentação formam microplásticos (MPs), levou a uma exponencial contaminação dos meios aquáticos e dos solos, sendo hoje um problema crescente para a sociedade. De modo a perceber a dimensão da contaminação por MPs foram analisados efluentes de uma indústria têxtil nacional e de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) municipal, de modo a verificar a presença destes contaminantes. O efluente têxtil foi recolhido numa indústria que possui a sua própria ETAR industrial, onde os efluentes provenientes da indústria são tratados antes de serem enviados para a ETAR municipal. Assim foi possível efetuar a recolha dos efluentes antes e após o tratamento na ETAR da empresa, o que permite estimar a eficácia dos processos da ETAR para reter/remover MPs dos efluentes industriais. O mesmo aconteceu no efluente da ETAR municipal estudada, tendo sido recolhido efluente à entrada da ETAR e à sua saída e estimado o potencial de retenção da mesma. Os efluentes foram caracterizados por espectroscopia de difração a laser (LDS), revelando a existência de partículas com uma gama de tamanhos muito alargada, desde poucos micrómetros até cerca de 2 mm. A extração de MPs dos efluentes envolveu um pré-tratamento com diversas etapas, com o objetivo de remover a matéria orgânica, inorgânica e biológica que pudesse estar presente nos efluentes e aderida à superfície dos MPs. Em seguida as partículas de MPs foram recolhidas através de uma filtração, num sistema de filtração a vácuo. As partículas de MPs obtidos após extração foram observados por microscopia ótica e permitiram analisar as dimensões e morfologia das partículas. A microscopia de fluorescência, utilizando o pireno como cromóforo, permitiu verificar que tipo de MPs existiam em cada efluente, tendo sido verificada a existência de PET em todos os efluentes, e ainda poliamida no efluente da indústria têxtil. A análise FTIR-ATR foi de encontro ao observado na microscopia de fluorescência, confirmando a presença de PET e poliamida para a indústria têxtil, e PET no efluente da ETAR municipal. Em relação à eficácia dos tratamentos aplicados nas duas estações de tratamento, verificou-se que o tratamento aplicado na ETAR da indústria têxtil demonstrou uma eficácia de remoção de 54.1%, enquanto a ETAR municipal consegue remover cerca de 70.7% dos MPs do efluente.

De modo a ser possível identificar as principais propriedades dos MPs provenientes dos plásticos de maior utilização como o polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinilo (PVC) e poliuretano (PU) foram preparadas micropartículas destes plásticos, obtidos de amostras de plástico não sujeito a qualquer processamento (*pellet*), e efetuada uma caracterização das suas propriedades mais relevantes através de FTIR-ATR, RMN, potencial zeta e termogravimetria. Este estudo teve dois principais objetivos. Primeiro, obter informação pertinente que permita uma análise mais aprofundada dos efluentes com base na informação retirada, por comparação dos destes dados com os obtidos nas diferentes técnicas para a análise dos efluentes, e segundo, perceber qual a proveniência da carga negativa observada nos MPs, que é um fator relevante na interação destas micropartículas com agentes flocculantes para sua remoção.

Assim, foi efetuado um estudo em função do pH para suspensões de diferentes micropartículas de plásticos padrão, tendo sido possível verificar que para valores de pH mais alcalinos a carga superficial das micropartículas dos diferentes plásticos era maior, em valor absoluto, e para pHs ácidos a carga era próxima de zero ou até ligeiramente positiva. As análises termogravimétricas permitiram perceber que os plásticos que foram estudados não serão totalmente puros. A ressonância magnética nuclear realizada a micropartículas de PET (obtidas do *pellet*) e de uma garrafa de PET, permitiram inferir acerca dos possíveis efeitos do tratamento térmico aplicado durante o processo de preparação das garrafas. Os resultados indicaram que existe uma degradação térmica no processo de injeção a sopro para a produção de garrafas, levando ao aparecimento de compostos provenientes dessa degradação, como é o exemplo do pico observado no espetro de ^{13}C RMN da garrafa de PET, a cerca de 171 ppm, atribuído a um ácido carboxílico, proveniente da degradação do PET.

Por fim, os ensaios de floculação, realizados com micropartículas de PE como modelo, escolhidas pelo elevado valor absoluto de potencial zeta e com maior potencial para interagir com flocculantes de carga oposta, possibilitaram averiguar que é possível utilizar biopolímeros derivados da celulose como uma solução sustentável e eficaz na remoção de MPs dos efluentes. Pelos resultados foi possível confirmar que a interação entre o flocculante e as micropartículas de PE gera flocos de maiores dimensões. A velocidade de rotação, o tamanho da partícula de MP e a concentração do flocculante provaram ser parâmetros importantes para uma boa floculação.

Palavras-chave: Microplásticos, Efluentes, ETAR, Indústria têxtil, Polietileno tereftalato, Polietileno, Floculação, Biopolímeros derivados da celulose.

Abstract

Since 1907, with the development of the first plastic, these have gained great relevance in our daily tendon application in several areas. However, despite the excellent properties, these plastics present great pollution potential for the environment, due to its lower biodegradability. Thus, the associated environmental pollution risk is huge, much due to human misuse, lack of culture of reuse and recycling, which are only now beginning to be implemented. The excessive use of plastics, which later by fragmentation forms microplastics (MPs), led to an exponential contamination of aquatic environments and soils. and today is a growing problem for society. In order to understand the extent of MPs contamination, effluents from a textile industry and from a municipal wastewater treatment plant (WWTP) were analysed to verify the presence of these contaminants. The textile effluent was collected from an industry that has its own WWTP, where the effluents from the industry are treated before being sent to the municipal WWTP. Thus, it was possible to collect the effluents before and after the treatment at the company's WWTP treatment, which allows estimating the effectiveness of the WWTP processes to retain/remove MPs from the industrial effluents. The same happened in the effluent of the studied municipal WWTP, having been collected effluent at the entrance of the WWTP and at its exit, and estimated its retention potential. The effluents were characterized by laser diffraction spectroscopy (LDS) and revealed the existence of particles with a wide size range, from few microns up to about 2 mm. The extraction of MPs from the effluents involved a pre-treatment with several steps, in order to remove organic, inorganic and biological matter that may be present in the effluents and adhered to the surface of the MPs. Then, the MPs particles were collected through filtration, in a vacuum filtration system. The MP particles obtained after extraction were observed by optical microscopy and allowed to analyse their dimensions and morphology. The fluorescence microscopy, using the pyrene as chromophore, allowed to verify which type of MPs were present in each effluent, having been verified the existence of PET in all effluents, and polyamide in the textile industry effluent. The FTIR-ATR analysis was in line with the observed in fluorescence microscopy, confirming the presence of PET and polyamide for the textile industry effluent and PET in the effluent in the municipal WWTP. The treatment applied in the textile industry WWTP showed an efficiency of 54.1% for the removal of MPs, while the municipal wastewater treatment plant was able to remove about 70.7% of MPs from the effluent.

To identify the main properties of the MPs from standard plastics with higher use such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride

(PVC) and polyurethane (PU), were prepared microparticles from pellets of those plastics, without any processing, and performed a wide characterization through FTIR-ATR, NMR, zeta potential and thermogravimetry. This study was made with two main purposes. First, obtain relevant information that allows the accurate identification of MPs based on the obtained information, by comparing the data of the effluents with the results obtained, and second, understand the origin of the negative charge of the MPs, which is a relevant parameter for the interaction of the plastic microparticles with the flocculants of opposite charge.

The study of zeta potential as a function of pH was carried out for suspensions of different microparticles of standard plastics; it was possible to verify that for more alkaline pH values the surface charge of the microparticles of the different plastics was higher, in absolute value, and for acidic pH values the charge was close to zero or even slightly positive. The thermogravimetric analyses made it possible to realize that the plastics that were studied would not be totally pure. Nuclear magnetic resonance performed on PET and the PET bottle allowed to understand that there is thermal degradation in the blow injection process for bottle production, which resulted in the appearance of a peak in the ^{13}C NMR spectrum, at about 171 ppm, attributed to a carboxylic acid, from the degradation of PET.

Finally, the flocculation tests, performed with PE as model MP chosen due to its high zeta potential, which allows a strong interaction with the opposite charge flocculants, made it possible to verify that it is possible to use cellulose-derived biopolymers as a sustainable and effective solution for removing MPs from effluents. By the results it was possible to confirm that the interaction between the flocculant and the PE microparticles, used as model plastic, generates flocs of larger dimensions. The rotation speed and the concentration of the flocculant proved to be important parameters for a good flocculation.

Keywords: Microplastics, Effluents, WWTP, Textile industry, Polyethylene terephthalate, Polyethylene, Flocculation, Cellulose-derived biopolymers.

Siglas e acrónimos

MP(s) – Microplástico(s)

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

ATR – Refletância total atenuada

RMN – Ressonância magnética de nuclear

¹H RMN - Ressonância magnética de nuclear de protão

¹³C RMN - Ressonância magnética de nuclear de carbono

TGA - Análise de termo gravimetria

SIP – Sociedade da Indústria dos Plásticos

RIC – *Resin Identification Code*

PET – Polietileno tereftalato

PE – Polietileno

LDPE – Polietileno de baixa densidade

HDPE – Polietileno de alta densidade

PVC – Policloreto de vinilo

PU – Poliuretano

DANS - 4-dimetilamino-4-nitrostilbene

LDS – Espetroscopia de difração a laser

DLS - *Dinnamic Light Scattering*

Índice

Agradecimentos.....	i
Siglas e acrónimos.....	viii
Resumo	iii
Abstract	vi
Índice de figuras.....	xii
Índice de tabelas.....	xiv
1. Introdução	1
1.1. Objetivos e perspetivas.....	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Tipos de plásticos	5
2.1.1. Propriedades e aplicações dos plásticos	6
2.2. Origem dos microplásticos e riscos associados.....	11
2.3. Fases de deteção de microplásticos nos efluentes.....	13
2.3.1. Fase de extração.....	14
2.3.2. Fase de pré-tratamento	15
2.3.3. Fase de caracterização.....	16
2.4. Métodos de remoção de microplásticos	18
2.4.1. Efluente têxtil	22
2.5. Flocculação.....	24
2.5.1. Flocculantes poliméricos derivados da celulose.....	25
3. Materiais e métodos.....	27
3.1. Reagentes e solventes.....	27
3.2. Efluentes	27
3.3. Procedimento experimental	28
3.3.1. Sólidos Totais	28
3.3.2. Medição de pH	28
3.3.3. Potencial zeta.....	28
3.3.4. Distribuição do tamanho de partículas	28
3.3.5. Extração dos MPs dos efluentes	28
3.3.7. Caracterização dos MPs.....	29
3.4. Estudos de flocculação	32
4. Resultados e discussão	33
4.1. Análise dos efluentes.....	33
4.1.1. Caracterização dos efluentes.....	34
4.1.2. Análise das partículas extraídas dos efluentes	37

4.2. Análise das micropartículas dos plásticos padrão	47
4.2.1. Potencial zeta	47
4.2.2. Análise FTIR-ATR	50
4.2.3. Análise de Termogravimetria	58
4.2.4. Análise de Ressonância Magnética Nuclear	62
4.3. Ensaio de floculação	67
5. Conclusão	73
Anexos	85
Anexo A	85
Anexo B	86
Anexo C	88
Anexo D	91

Índice de figuras

Figura 1 - Microplásticos à superfície. a) Quantidade de macroplásticos nos oceanos. b) Quantidade de microplásticos nos oceanos. Adaptado de Lebreton et al., (2019).....	2
Figura 2 - Diferentes tipos de plásticos e utilizações comuns dos mesmos. Adaptado de The 7 Different Types of Plastic, (2021).....	5
Figura 3 - Transformações nos plásticos e o seu ciclo de vida. Adaptado de Ahmed et al., (2022).....	11
Figura 4 - Formas de exposição aos microplásticos. Adaptado de Usman et al., (2020).	13
Figura 5 - Gráfico das etapas e técnicas de detecção de microplásticos. Adaptado de Zhang & Chen, (2020).....	14
Figura 6 - Transporte de MP numa ETAR, mostrando passos envolvidos em diferentes fases de tratamento e cargas de MP removidas por cada processo e as quantidades removidas através de cada processo de tratamento. Adaptado de Raju et al., (2018).	20
Figura 7 - Sistema de membrana dinâmica à escala laboratorial. Adaptado de Li et al., (2018).....	21
Figura 8 - Ciclo de vida dos microplásticos provenientes de têxteis. Adaptado de Manshoven et al., (2022).....	23
Figura 9 - Diferentes tipos de floculação. Adaptado de Magalhães et al., (2020).....	25
Figura 10 - Procedimento para a extração dos MPs.	29
Figura 11 - Análise LDS do efluente de entrada têxtil com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.	34
Figura 12 - Análise LDS do efluente de saída têxtil com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.	35
Figura 13 - Análise LDS do efluente de entrada da ETAR municipal com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.	36
Figura 14 - Análise LDS do efluente de saída da ETAR municipal com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.	36
Figura 15 - Comparação das percentagens residuais de MP presentes em cada efluente.....	37
Figura 16 – Filtro resultante da filtração do efluente têxtil de entrada.	38
Figura 17 - Filtro resultante da filtração do efluente têxtil de saída.	38
Figura 18 - Filtro resultante da filtração do efluente de ETAR de entrada.....	39
Figura 19 - Filtro resultante da filtração do efluente de ETAR de saída.	39
Figura 20 - Distribuição do tamanho de partículas no efluente de têxtil (microscopia).....	40
Figura 21 - Distribuição do tamanho de partículas no efluente de ETAR municipal (microscopia).....	41
Figura 22 - Espetro FTIR-ATR dos plásticos puros.	42
Figura 23 - Espetro FTIR-ATR das amostras da indústria têxtil.	42
Figura 24 - Espetro FTIR-ATR das amostras de entrada da ETAR municipal.	43
Figura 25 - Cores observadas (fluorescência) para diferentes tipos de plásticos após interação com cromóforo. Adaptado de Sancataldo et al., (2020, 2021).	44
Figura 26 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente de têxtil de entrada.....	45
Figura 27 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente de têxtil de saída.	45
Figura 28 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente da ETAR de entrada.	46
Figura 29 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente da ETAR de saída.....	46
Figura 30 - Resultados do potencial zeta para partículas dos diferentes plásticos padrão (PE, PP, PU, PET e PVC).	48
Figura 31 - Espetro FTIR-ATR do polietileno para diferentes valores de pH.....	51
Figura 32 - Espetro FTIR-ATR do polipropileno para diferentes valores de pH.	52
Figura 33 - Espetro FTIR-ATR policloreto de vinilo para diferentes valores de pH.....	53
Figura 34 - Espetro FTIR-ATR para diferentes pHs do policloreto de vinilo 98% puro.....	54
Figura 35 - Espetro FTIR-ATR e potencial zeta para diferentes pHs do poliuretano.....	55

Figura 36 - Espectro FTIR-ATR e potencial zeta para diferentes pHs do polietileno tereftalato.....	56
Figura 37 - Análise Termogravimétrica ao polietileno.....	59
Figura 38 - Análise Termogravimétrica ao polipropileno.	59
Figura 39 - Análise Termogravimétrica do polietileno tereftalato.	60
Figura 40 - Análise Termogravimétrica do policloreto de vinilo 100%.....	61
Figura 41 - Análise Termogravimétrica ao policloreto de vinilo 98%.....	61
Figura 42 - Espectro ¹³ C RMN do polietileno a diferentes pHs.	63
Figura 43 - Espectro ¹³ C RMN de uma garrafa de polietileno tereftalato a diferentes pHs.....	64
Figura 44 - Espectro 13C RMN de polietileno tereftalato a diferentes pHs.....	65
Figura 45 - Reação de decomposição do PET sofre efeito térmico.....	66
Figura 46 - Ensaio de floculação com o agente floculante 48B.	68
Figura 47 - Ensaio de floculação com o agente floculante SL-160.....	70
Figura 48 - Análise LDS do efluente de entrada têxtil com 2500 rpm.....	86
Figura 49 - Análise LDS do efluente de saída têxtil com 2500 rpm.....	86
Figura 50 - Análise LDS do efluente de entrada da ETAR municipal com 2500 rpm.	87
Figura 51 - Análise LDS do efluente de saída da ETAR municipal com 2500 rpm.....	87
Figura 52 - Espetro da literatura para o PE. Adaptado de X. Sun et al., (2022).....	88
Figura 53 - Espetro da literatura para o PP. Adaptado de Smith, (2022).....	88
Figura 54 - Espetro da literatura para o PVC. Adaptado de Park et al., (2018).....	89
Figura 55 - Espetro da literatura para o PET. Adaptado de El-Saftawy et al., (2014).....	89
Figura 56 - Espetro da literatura para o PU. Adaptado de Caddeo et al., (2014).	90
Figura 57 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de Yusof et al., (2018).	91
Figura 58 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de W. Tang et al., (2017).	91
Figura 59 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de Han et al., (2018).	92
Figura 60 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de <i>Polymer Recycling Compendium</i> , (2014).	92

Índice de tabelas

Tabela 1 - Propriedades e aplicações mais comuns dos plásticos.	7
Tabela 2 - Propriedades dos efluentes da indústria têxtil e ETAR municipal.	33

1. Introdução

Neste primeiro capítulo pretende-se destacar alguns tópicos presentes no trabalho, apresentando o âmbito e a motivação, assim como os objetivos que se pretendem alcançar com a sua realização.

Âmbito e Motivação

A fragmentação de plásticos e a sua acumulação no ambiente é um problema que apresenta cada vez mais relevância para a sociedade. Contudo, este problema existe desde o início da produção em massa de produtos plásticos na década de 1950. Os plásticos são materiais vitais para a sociedade e por isso a sua utilização aumenta em larga escala em cada ano que passa. Contudo estes contribuem seriamente para a poluição no mundo, com uma contribuição de cerca de 10% dos resíduos descartados, e representam uma proporção muito maior dos detritos acumulados nas costas marítimas (Barnes et al., 2009). Este problema ameaça consideravelmente a sobrevivência das espécies, porque se por um lado ao serem ingeridos podem levar à asfixia de algumas espécies animais, por outro podem promover a adsorção de produtos químicos após a degradação em microplásticos.

Segundo o estudo realizado acerca da acumulação dos macroplásticos e dos microplásticos nos oceanos, podemos concluir que a sua acumulação está em forte crescimento e que até 2050 poderá quase triplicar os valores atuais, uma vez que, cada vez mais se utiliza plásticos, e o acumular dos macroplásticos de hoje levará a uma emissão progressiva de microplásticos no futuro (Figura 1). As estações de tratamento podem minimizar este problema, mas não o conseguem solucionar na sua globalidade porque o tamanho dos microplásticos não permite uma eficaz retenção, nas condições usuais das ETARs, e deste modo continuarão a poluir o meio ambiente (Lebreton et al., 2019).

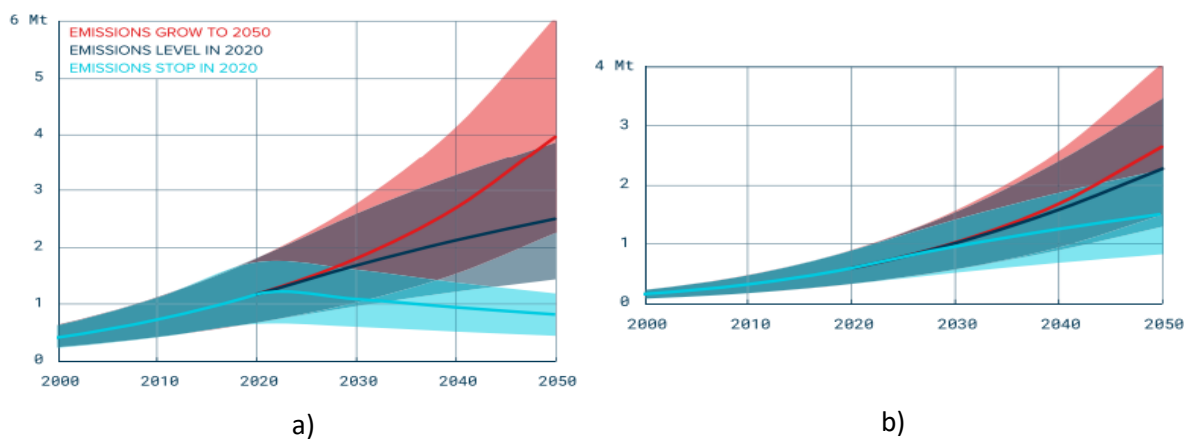


Figura 1 - Microplásticos à superfície. a) Quantidade de macroplásticos nos oceanos. b) Quantidade de microplásticos nos oceanos. Adaptado de Lebreton et al., (2019).

Uma importante fonte de microplásticos é a contaminação por fibras provenientes da lavagem de roupa. A avaliação dos microplásticos provenientes de sedimentos mostrou que as proporções de poliéster e fibras acrílicas utilizadas na roupa se assemelham às encontradas nos efluentes que chegam às estações de tratamento de águas residuais. Foram realizadas experiências que demonstram que as águas residuais de máquinas de lavar domésticas de uma única peça de vestuário, podem libertar mais de 1900 fibras por lavagem. Isto sugere que uma grande parte das fibras (microplásticos) encontradas no ambiente marinho podem ser derivadas de esgotos como consequência da lavagem de roupa. (Browne et al., 2011).

Em Portugal, na costa marítima, foi realizado um estudo onde se recolheu o lixo durante um período de dois anos (2011-2013). Do total de artigos recolhidos, 99% eram de plásticos e destes 68% eram microplásticos (MP; 1-5 mm de diâmetro). (Antunes et al., 2018).

De modo a solucionar este desastre ecológico eminente, este trabalho visa comparar um efluente de uma indústria têxtil com um efluente de uma estação de tratamento municipal, de modo a entender se a maior contaminação por fibras provém do setor industrial ou do setor doméstico. Por outro lado, entender de uma forma aprofundada a generalidade dos plásticos mais utilizados no quotidiano de modo a desenvolver novas abordagens mais ecológicas baseadas em floculantes lenhino-celulósicos para remover MPs do ambiente, em particular, de ecossistemas aquosos.

1.1. Objetivos e perspectivas

Nesta dissertação pretende-se analisar um efluente têxtil tratado na unidade industrial e um efluente da estação de tratamento de águas residuais (ETAR), com tratamento de águas urbanas e industriais, com vista a avaliar a presença de MPs. A indústria têxtil apresenta um impacto elevado no ambiente devido às elevadas quantidades de microplásticos libertados nas diferentes fases de produção, sendo avaliada, neste trabalho, a eficiência do tratamento efetuado pela ETAR da empresa. Nos efluentes urbanos tratados pela ETAR municipal, pretende-se entender o impacto que as águas residuais têm ao nível da quantidade de MP libertados e também verificar a eficiência do tratamento efetuado atualmente. Serão analisadas as diferenças entre ambos os efluentes de forma a perceber qual apresenta maior impacto no ambiente após o tratamento efetuado nas condições atuais. De forma a identificar os MPs presentes nos efluentes é realizada uma filtração e, posteriormente, as partículas de MPs retidas nos filtros são analisadas no microscópio ótico, microscópio de fluorescência e FTIR-ATR. A partir destas técnicas é possível perceber que MPs estão presentes nos respetivos efluentes.

De forma a caracterizar diferentes plásticos de utilização comum, foi realizado um estudo de caracterização de plásticos padrão, com vista a conhecer a sua estrutura e propriedades físico-químicas, de modo a estudarmos novos flocculantes de base natural com capacidade de interagirem com os MPs por forma a conseguirmos floccular os MPs nos meios aquosos e facilitar a sua remoção. Assim, foi elaborado um estudo de micropartículas dos diferentes plásticos padrão a diferentes pHs, como a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, ressonância magnética nuclear (RMN) e uma análise de termo gravimetria (TGA).

Numa última etapa, foi testada a capacidade de utilizar a flocculação para remover os MPs, utilizando polímeros derivados da celulose de forma a perceber se é uma solução viável para a remoção de microplásticos. Estes ensaios foram realizados com o plástico que apresentou o maior valor absoluto de potencial zeta.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Tipos de plásticos

Em 1988, a Sociedade da Indústria dos Plásticos (SIP) introduziu o *Resin Identification Code* (RIC) que dividia os plásticos em 7 categorias diferentes. O objetivo era "proporcionar um sistema nacional consistente para facilitar a reciclagem de plásticos pós-consumo". Desde então, depois de sofrer algumas pequenas variações, o RIC tem sido reconhecido como a classificação plástica padrão mundial ("ASTM International - Standards Worldwide," 2020). Como podemos observar Figura 2, os sete grupos de plástico definidos pela SIP são: o polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta densidade (HDPE), policloreto de vinilo (PVC), polietileno de baixa densidade (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e outros que incluem nylon, policarbonatos, etc. ("The 7 Different Types of Plastic," 2021).







1	2	3	4	5	6	7
PET	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	OUTRO
POLIETILENO TEREFTALATO	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE	POLICLORETO DE VINILO	POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE	POLIPROPILENO	POLIESTIRENO	OUTROS
GARRAFAS; JARROS; CHAPÉUS	CHAMPÔ; GARRAFAS; SACOS	LIMPEZA; PRODUTOS; LENÇÓIS	SACOS DO PÃO; FILMES DE PLÁSTICO	COPOS DE IOGURTE; PALINHAS; CABIDES	EMBALAGENS RIJAS; BRINQUEDOS	BIBERÕES; NYLON; CDS
						

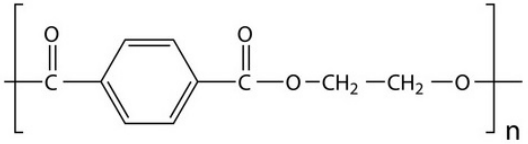
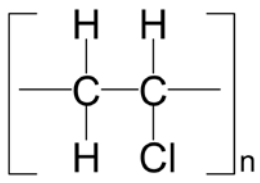
Figura 2 - Diferentes tipos de plásticos e utilizações comuns dos mesmos. Adaptado de The 7 Different Types of Plastic, (2021).

Desde a produção do primeiro material plástico, tem sido demonstrado que podem ser aplicados em diferentes áreas devido às suas características leves, duráveis, inertes e resistentes à corrosão. Por essa razão, atualmente os polímeros sintéticos estão presentes em todos os lugares, como se pode observar na Figura 2, desde embalagens, construção civil, indústria automóvel, garrafas, uso doméstico, embalagens na agricultura, roupas, calçados, computadores, etc). Neste trabalho foram estudadas as características do polietileno tereftalato, polietileno, policloreto de vinilo, polipropileno e poliuretano.

2.1.1. Propriedades e aplicações dos plásticos

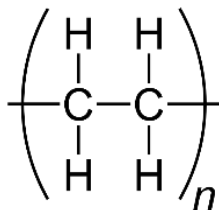
As propriedades e aplicações dos plásticos estudados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades e aplicações mais comuns dos plásticos.

	Propriedades	Aplicações
<p>Polietileno tereftalato (PET)</p>  <p>Fórmula Química: (C₁₀H₈O₄)_n</p>	<p>Polímero termoplástico semi-cristalino linear pertencente à família de polímeros de poliéster. Possuem excelentes propriedades tais como resistência mecânica, térmica, química, bem como estabilidade dimensional (“PET Plastic (Polyethylene Terephthalate),” 2022). O PET pode ser transparente à luz visível, apresenta boa resistência ao envelhecimento, desgaste, calor e é um material leve e apresenta boas propriedades de barreira a gás e humidade.</p>	<p>Recipientes de alimentos e bebidas, componentes eletrônicas, para automóveis e fibras têxteis.</p>
<p>Policloreto de vinilo (PVC)</p> 	<p>O PVC possui diferentes características dependendo se é produzido por emulsão ou por suspensão, sendo que a polimerização por suspensão representa 80% da produção. O PVC fornece propriedades retardadoras de incêndio e confere uma temperatura de ignição até 455°C devido à presença de cloro, bem como a proteção contra a oxidação, resistência a ácidos, bases e à maioria dos produtos químicos inorgânicos, elevada versatilidade de propriedades dependendo dos aditivos para modificar a flexibilidade e a resistência ao impacto, e</p>	<p><u>PVC rígido</u></p> <p>Construção – caixilharias, tubos, revestimento de casas, portas, coberturas;</p> <p>Doméstico – suportes, caixas de áudio e vídeo;</p> <p>Embalagens – garrafas, pacotes transparentes;</p> <p>Automóvel – estrutura do assento carro;</p> <p>Vestuário – Equipamento de segurança;</p>

<p>Fórmula Química: $(C_2 Cl H_3)_n$</p>	<p>ainda é fácil de utilizar com outros plásticos (Crawford and Quinn, 2017; “Polyvinyl Chloride (PVC) Plastic,” 2022).</p>	<p>Elétrico – Tubos de isolamento, caixas de distribuição de eletricidade, interruptores, caixas e terminais de bateria;</p> <p><u>PVC flexível</u></p> <p>Construção - Membranas impermeáveis, isolamentos de cabos, revestimentos de telhado, estufas;</p> <p>Doméstico – Pavimentos, revestimentos de parede, cortinas de chuveiro, tubos de mangueira;</p> <p>Embalagens – filmes aderentes;</p> <p>Automóvel – Vedação, revestimentos de telhado, estofos de pano de couro, isolamento de cablagem, vedações de janelas, guarnição decorativa;</p> <p>Médicas – Tendas de oxigênio, sacos e tubos para transfusões de sangue, líquidos de diálise;</p> <p>Vestuário - Impermeáveis para pescadores e serviços de emergência, coletes salva-vidas, sapatos, botas, aventais e calças;</p>
---	---	---

Polietileno (PE)



Fórmula Química: (C₂H₄)_n

Existem duas grandes famílias de PE, sendo estes os polietilenos de alta densidade (HDPE) e baixa densidade (LDPE).

O HDPE é um termoplástico com estrutura linear e com baixo grau de ramificação. Tem uma excelente resistência química, alta resistência à tração, excelentes propriedades barreira à humidade e pode ter uma grande dureza como pode ser semi-flexível dependendo da linearidade da cadeia. O LDPE é um polímero termoplástico com elevado grau de ramificação. Tem elevada flexibilidade e boa transparência, propriedades de barreira à humidade, alta resistência ao impacto a baixas temperaturas e resistência a ácidos e bases.

HDPE

Aplicações de Embalagem – caixas, bandejas, garrafas de leite e sumos de fruta, tampas para embalagem de alimentos, tambores, recipientes industriais, etc;

Bens de Consumo – contentores de lixo, utensílios domésticos, caixas de gelo, brinquedos, etc;

Fibras e Têxteis –aplicações agrícolas, como em cordas, redes de pesca e desportivos, redes e tecidos industriais e decorativos.

LDPE

Embalagem - embalagens para garrafas farmacêuticas e tampas e fechos, forro, sacos de lixo, películas para embalagens de alimentos (congelados, produtos secos, etc.), laminações, etc;

Tubos e acessórios – tubos de água e mangueiras para a indústria de tubos e acessórios (“Polyethylene (PE) Plastic,” 2022).

2.2. Origem dos microplásticos e riscos associados

Na última década foi demonstrado que no meio ambiente marinho os plásticos fragmentam-se em partículas menores, com dimensões tão pequenas quanto alguns micrómetros, os chamados MPs. Thompson et al., (2004) inicialmente definiram o termo MPs para descrever os plásticos encontrados nos sedimentos aquáticos (Thompson et al., 2004). Passados 5 anos, propuseram a atribuição de um limite de tamanho, sendo um MP definido por uma partícula com um tamanho menor a 5mm. Mais tarde, em 2011, os MPs começaram a ser distinguidos segundo a sua origem, em primários e secundários (Cole et al., 2011).

Atualmente, podemos definir o termo MPs como partículas com tamanhos entre 1mm-5mm que são formadas pela fragmentação de plásticos maiores ou são produzidas intencionalmente e adicionadas, por exemplo, em cosméticos e outros produtos de higiene pessoal. Estes podem ainda ser divididos em duas grandes famílias: MPs primários e MPs secundários (Figura 3). Plásticos com tamanho microscópico menor que 5 mm são definidos como MPs primários. Essas partículas normalmente têm formas arredondadas ou amorfas e uma faixa de tamanho bem definida para serem aplicadas como plastificantes, abrasivos ou outras funcionalidades nas formulações de um produto final. Os MPs secundários incluem pequenos fragmentos de plástico derivados da quebra de detritos plásticos maiores, tanto no mar quanto em terra. Ao longo do tempo, uma combinação de processos físicos, biológicos e químicos pode reduzir a integridade estrutural dos detritos plásticos, resultando na sua fragmentação. Fragmentos que variam em tamanho, forma, cor, densidade específica, composição química, entre outras características (Ahmed et al., 2022).

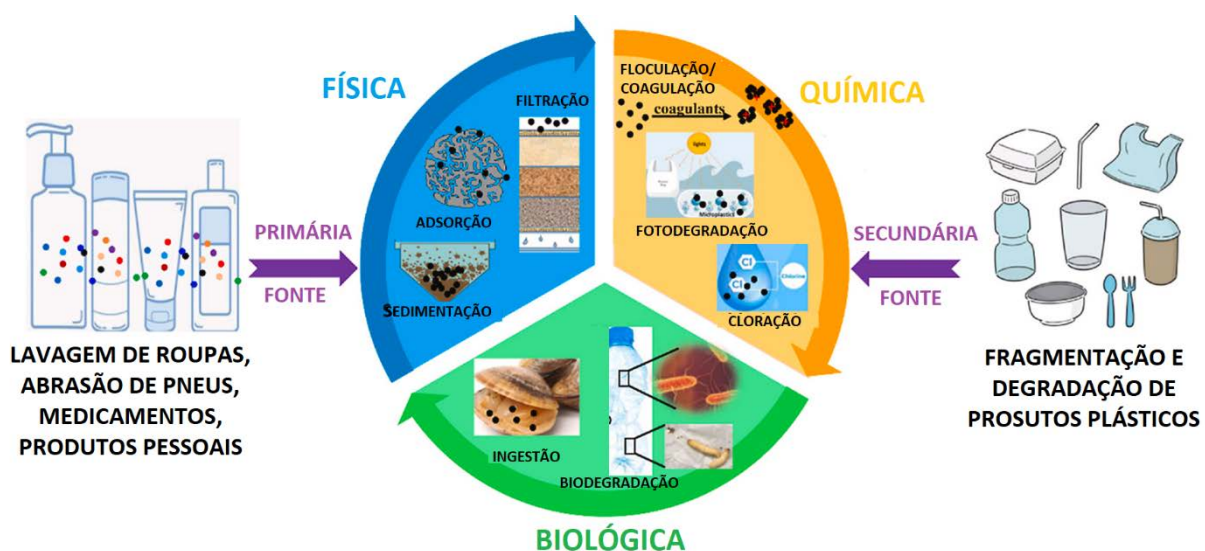


Figura 3 - Transformações nos plásticos e o seu ciclo de vida. Adaptado de Ahmed et al., (2022).

A degradação dos plásticos em MPs originados pela lenta degradação, por meio da bio fragmentação, leva à conversão de polímeros em oligómeros e monómeros, pela ação dos microrganismos que se desenvolvem na superfície dos polímeros, reduzindo a integridade dos plásticos. Outro processo de fragmentação consiste na chamada assimilação, onde os microrganismos recebem o carbono, energia e nutrientes necessários e os convertem em CO₂, água e biomassa. Outros processos também são importantes a serem considerados como a luz solar, a ação da radiação ultravioleta que causa oxidação da matriz polimérica, levando à clivagem da ligação e reação de foto degradação. Além disso, também os ciclos de alta temperatura e de gelo-degelo, facilitam a degradação do plástico, o que leva a uma fragmentação relativamente efetiva do plástico em terra e também na superfície no meio aquático. Como a integridade mecânica dos plásticos depende invariavelmente de seu peso molecular, qualquer degradação de extensão significativa inevitavelmente enfraquecerá o material. Com a perda da integridade estrutural, esses plásticos são cada vez mais suscetíveis à fragmentação resultante da abrasão, ação das ondas e turbulência (Ahmed et al., 2022).

Um dos principais problemas com os MPs para além do seu tamanho, é que eles podem atuar como fonte de diversas toxinas como aditivos tóxicos de processos de produção industrial e contaminantes persistentes. Essas toxinas podem causar grandes problemas de saúde para humanos e outros organismos.

Apesar do uso extensivo de plásticos, os MPs tornaram-se recentemente um tema central de discussão em todo o mundo, não por seus benefícios sociais, mas principalmente devido ao seu potencial impacto nefasto em diferentes ecossistemas. As partículas de MPs foram detetadas em vários ambientes, incluindo água doce e do mar, atmosfera, sedimentos, solos, efluentes testados, alimentos, cosméticos, entre outros (Figura 4).

O solo também é muito afetado pela deposição de MPs. Um solo que contenha uma concentração de 0.1% de MPs é considerado como poluído. MPs de vários tipos foram identificados em diferentes países do mundo, como a Austrália, a China, o Chile e a Suíça, em elevadas quantidades na ordem dos 67.5 g kg⁻¹. A elevada concentração de MPs no solo não pode ser negligenciada, uma vez que as suas potenciais ameaças ambientais na alteração das características do solo, influenciam a atividade microbiana deste, destroem a fauna e afetam o crescimento das plantas (Sajjad et al., 2022).

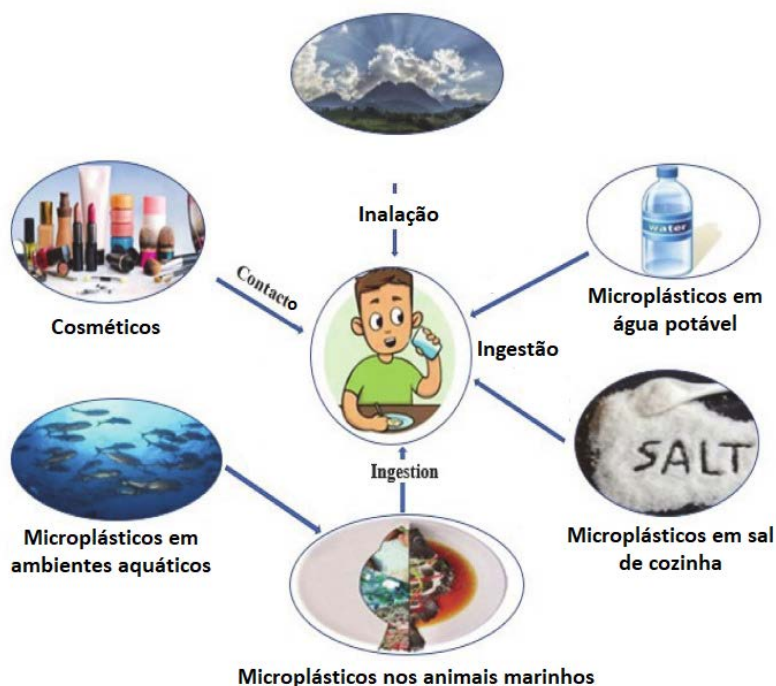


Figura 4 - Formas de exposição aos microplásticos. Adaptado de Usman et al., (2020).

A pequena dimensão dos microplásticos e a sua fraca biodegradabilidade confere-lhes a capacidade de serem ingeridos por organismos marinhos e de entrarem na cadeia alimentar, tornando-se um perigo para a saúde ambiental, a segurança ecológica e a saúde humana. Estima-se que os MPs ingeridos através de alimentos possam atingir valores entre as 39 000 a 52 000 partículas por pessoa por ano. Outra via de exposição aos microplásticos é através das vias respiratórias, por inalação, e 26 a 130 partículas de MPs são inalados por um indivíduo (Usman et al., 2020). Um estudo realizado na universidade de Newcastle na Austrália também revelou que uma pessoa pode consumir entre 0.1 a 5g de microplásticos por semana, o que pode corresponder a um cartão de crédito (Senathirajah et al., 2021).

2.3. Fases de deteção de microplásticos nos efluentes

Existem 3 passos no que toca ao tratamento de efluentes ou lamas para analisar microplásticos presentes nestes. Através da Figura 5, podemos verificar que ocorre uma extração, seguida de um pré-tratamento e por fim a caracterização.

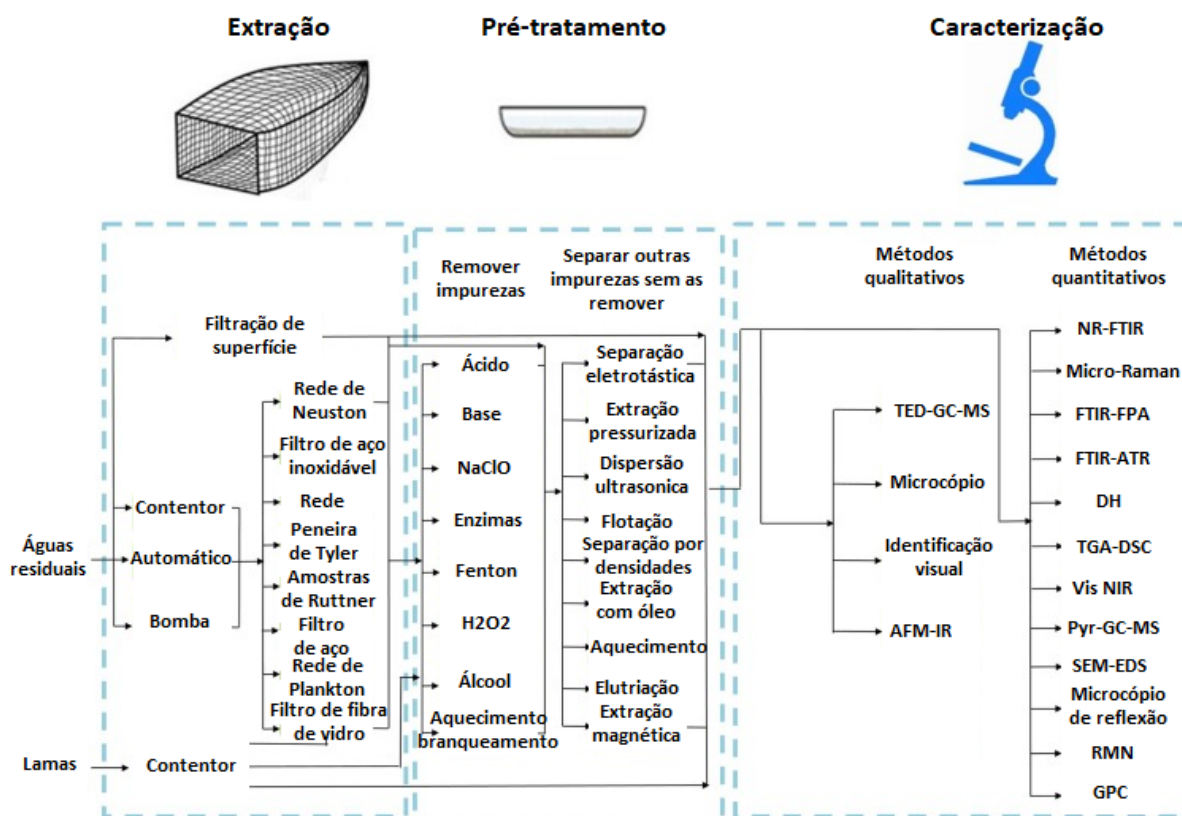


Figura 5 - Gráfico das etapas e técnicas de detecção de microplásticos. Adaptado de Zhang & Chen, (2020).

A extração consiste na recolha dos MPs, o pré-tratamento é realizado para remover as impurezas presentes na amostra e a caracterização consiste na identificação dos MPs presentes no efluente inicial.

2.3.1. Fase de extração

Os MPs em águas residuais podem ser recolhidos de diferentes formas, incluindo a recolha manual para recipientes, a recolha de automática que pode ser realizada através da bombagem seguida de filtração. A recolha de MPs com recipientes ou a recolha automática é fácil de realizar, no entanto, só pode obter um volume limitado de amostras de águas residuais, geralmente apenas alguns litros por evento de recolha (Sun et al., 2019).

Os processos de peneiração não requerem equipamento especializado e são simples de recolher amostras, sendo utilizado em amostras de volumes médios. Por outro lado, é trabalhoso e demorado, e é necessário realizar a transferência manual de água com baldes (Prata et al., 2019).

O método de filtração apresenta vantagens distintas, sendo simples para recolher amostras, o trabalho é realizado com volumes conhecidos de água e permite a escolha do filtro

tal como o tamanho da malha. Este processo também pode ser realizado havendo primeiro o pré-tratamento das amostras. As suas desvantagens são ter de trabalhar com baixos volumes, ter de realizar o transporte de amostras de água para o laboratório, há o risco de potenciais contaminações pelo aparelho se não houver boas práticas de laboratório e pode ser um processo demorado dependendo do tamanho da malha escolhida, potência da bomba e propriedades do efluente recolhido (Prata et al., 2019).

2.3.2. Fase de pré-tratamento

As amostras dos efluentes recolhidos podem conter diversas impurezas, as quais podem ser: material biológico (ex. algas), matéria orgânica e inorgânica, entre outros. Estas impurezas podem ser facilmente confundidas com plásticos, levando à sobreavaliação das concentrações ambientais e ao aumento do número de partículas submetidas a uma análise mais aprofundada. Assim, é necessário criar um método simples de tratamento capaz de reduzir ou eliminar a matéria orgânica sem afetar a integridade estrutural ou química dos polímeros (Prata et al., 2019).

Num estudo publicado por (Wei et al., 2020) com o objetivo de realizar a caracterização e remoção dos MPs das águas residuais. A preparação da amostra é realizada por peneiração de forma a remover as partículas para uma suspensão de água destilada, sendo o pré-tratamento efetuado em amostras 100mL de efluente, adicionando 20 a 40mL de 40% de H_2O_2 , sendo a mistura agitada a 80°C até a componente orgânica desaparecer. De seguida, reduzindo os volumes para 20mL e utilizando uma separação por densidades para separar os plásticos dos não plásticos: 20mL de 40% $CaCl_2$ de densidade ($1.4g\ cm^{-3}$). As amostras foram então transferidas para um tubo de centrifugação. As partículas do sobrenadante foram posteriormente filtradas por vácuo num filtro de fibra de vidro.

Num estudo publicado por Tang et al., (2020), com o objetivo de comparar a quantidade de MPs em duas ETARs e remoção dos mesmos e identificar as características dos MPs encontrados nestas águas. Para preparação, as amostras foram tratadas com uma solução de 5 mL e 30% de H_2O_2 durante 24 h para remover as substâncias orgânicas ligadas à superfície dos MPs, e as águas residuais tratadas foram filtradas através de filtros de vidro utilizando uma filtração a vácuo. Se a digestão de componentes orgânicas estivesse incompleta, adicionava-se uma solução de 30% de H_2O_2 extra. Posteriormente, foi adicionada 20 mL de solução NaCl saturada ao filtro, centrifugado durante 5 min, e o sobrenadante foi recolhido novamente através do filtro de vidro.

Mason et al., (2016) realizou uma abordagem simples em comparação com outros estudos de poluição de MPs realizados em laboratório, a matéria orgânica instável dentro de cada amostra de peneira foi digerida com 30% de peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de ferro (II). Os detritos plásticos são considerados resistentes a este processamento de oxidação com o H₂O₂. Após o processamento, as amostras foram filtradas utilizando um peneiro de 0.125 mm e todas as partículas restantes foram transferidas para placas de petri de vidro usando água desionizada para análise visual.

Como é possível verificar, todos os processos têm como principal objetivo a remoção componente orgânica dos efluentes, sendo esta a principal fonte de contaminação para a análise de MPs. A separação dos MPs pode depois ser realizada por filtração ou por técnicas de separação por densidades.

2.3.3. Fase de caracterização

A caracterização de MPs pode ser dividida em caracterização física e química. A caracterização física refere-se principalmente a análise da distribuição de tamanho dos MPs, forma e cor. A caracterização química é tipicamente aplicada para explorar a composição dos MPs, por métodos destrutivos (por exemplo, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, incluindo pirólise, cromatografia líquida e análise de termogravimetria (TGA)) ou técnicas não destrutivas (por exemplo, microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)), espectroscopia de Raman e microscopia eletrônica de varrimento.

A espectroscopia de Raman e FTIR são os métodos mais explorados por ajudar a identificar a composição dos MPs. Em ambos os métodos, as amostras são analisadas com base na espectroscopia vibracional produzindo um espectro característico que pode ser atribuído e identificado usando uma biblioteca de referência. Para FTIR, a radiação infravermelha que irradia a partícula é parcialmente absorvida e medida no modo de transmissão ou reflexão. Para fragmentos e fibras menores, é preferível o uso de equipamento FTIR-ATR acoplado a um microscópio (micro-FTIR-ATR). No entanto, fibras compostas por mais de um tipo de material podem originar diferentes espectros. Assim, a existência de materiais compostos por copolímeros pode dificultar a identificação, exigindo cuidados adicionais na análise do espectro (Chen et al., 2020; Tirkey and Upadhyay, 2021).

Jung et al., (2018) criaram critérios para validar os resultados dos espectros FTIR-ATR, fazendo a sua própria base de dados para identificar a banda de absorção de cada microplástico,

que foi comparada com a banda de absorção de diferentes tipos de MPs presentes na base de dados (Jung et al., 2018). Assim, o FTIR-ATR foi capaz de identificar vários tipos de MPs ingeridos pelos organismos marinhos, incluindo a diferenciação entre o LDPE e o HDPE, que é um desafio. Além disso, o modo ATR produz espectros estáveis a partir das superfícies dos MPs irregulares. No entanto, o ATR tem algumas desvantagens, podendo danificar os MPs frágeis ou altamente danificados devido à pressão produzida pela sonda. Os MPs podem ainda ficar coladas à ponta da sonda devido à força eletrostática o que dificulta a identificação, tornando-a menos fiável (Jung et al., 2018; Tirkey and Upadhyay, 2021).

Para a espectroscopia Raman, uma fonte de laser monocromática interage com a amostra, resultando em vibrações moleculares características dependendo de sua composição química. Semelhante ao FTIR, a espectroscopia Raman gera espectros que podem ser usados para identificar os polímeros presentes nas partículas (Ghosal et al., 2018). Alguns dos benefícios da espectroscopia Raman quando comparadas com as técnicas FTIR são que apresentam uma melhor resolução espacial para amostras muito pequenas e são altamente sensíveis a grupos funcionais não polares. A micro espectroscopia de Raman, assim como o micro FTIR possui a capacidade de detetar MPs tão pequenos como 1 μm e identificar a sua composição (Tirkey & Upadhyay, 2021).

Schymanski et al., (2018) com a ajuda da micro espectroscopia de Raman revelou que os materiais das embalagens libertam MPs. O estudo, comparou os resultados de MPs libertados na água potável distribuída em garrafas de plástico, garrafas de vidro e embalagens de cartão (Schymanski et al., 2018). A água proveniente de garrafas de plástico reutilizáveis tinha as contagens mais altas de partículas e estas consistiam principalmente de poliéster e polipropileno. A abrasão ou a fragilidade das garrafas reutilizáveis ao longo do tempo são preocupantes e podem afetar a sua reutilização.

O método espectroscópico deve ser utilizado para a identificação de microplásticos pequenos, podendo detetar MPs até 1 μm . Se forem avaliadas poucas amostras, recomenda-se a identificação de partículas por FTIR ou Raman (Corradini et al., 2019).

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN e ^{13}C RMN) pode ser aplicada para análise quantitativa e qualitativa de MPs. A determinação quantitativa por ^1H RMN e ^{13}C RMN baseiam-se no facto de que a intensidade do sinal ou o valor do integral do sinal são proporcionais aos números de prótons ou ligações de carbono, respetivamente, que

dão origem a uma ressonância particular. A vantagem da técnica é que esta é independente do tamanho da amostra (Tirkey and Upadhyay, 2021).

Peez et al., (2019) realizou demonstrou que a espectroscopia de ^1H RMN consegue determinar qualitativamente e quantitativamente as partículas de LDPE, fibras PET e PS. O método de ^1H RMN é um método rentável, rápido e simples sendo essa uma grande vantagem em comparação com outros métodos de detecção. Contudo, não existem muitos estudos realizados com esta técnica em MPs (Peez et al., 2019).

Em geral, os procedimentos para análise de MPs requerem preparação prévia da amostra que pode ser difícil e demorado como mencionado anteriormente. Nesse contexto, a fluorescência surgiu como uma ferramenta interessante, pois fornece análise rápida e de alta resolução de MPs por meio do uso de cromóforos seletivos. As propriedades espectrais dessas pequenas moléculas orgânicas, dependem fortemente da sua interação com MPs, da sua natureza e da sua composição química (Costa, 2021; Sancataldo et al., 2021).

Sancataldo et al., (2021) realizou um estudo onde introduziu a utilização de corante fluorescente 4-dimetilamino-4-nitrostilbene (DANS) para aplicações na detecção e análise de MPs. As evidências experimentais demonstraram que o DANS absorve eficientemente uma variedade de polímeros que constituem MPs, e as suas propriedades cromáticas conduzem a uma mudança positiva do espectro de emissões de fluorescência de acordo com a polaridade dos polímeros.

No estudo realizado por Magalhães et al., (2022) onde se pretendia identificar os MPs de diferentes efluentes industriais portugueses, a microscopia de fluorescência é utilizada para identificar os MPs. As amostras conjugadas com o pireno, e, dependendo da sua composição, fluorescem em diferentes comprimentos de onda. O pireno foi utilizado por ser particularmente sensível às diferentes polaridades dos MPs. Foi possível identificar pelos resultados PE, PET, PP, PU e PS, provando ser uma técnica viável para identificar os diferentes tipos de plásticos que possam estar presentes nos efluentes (Magalhães et al., 2022).

2.4. Métodos de remoção de microplásticos

De modo a preservar os diferentes ecossistemas afetados, em particular o ambiente marinho, torna-se cada vez mais importante desenvolver diferentes metodologias para uma remoção eficiente de MPs das águas residuais.

Atualmente, as ETARs podem remover parte dos MPs, dependendo das unidades de tratamento. Existem provas de que o tratamento terciário apresenta uma maior eficiência remoção dos MPs comparados com os secundários e primários (Ziajahromi et al., 2016). Embora os MPs nas águas residuais possam ser removidos através de flotação, sedimentação e filtração terciária na ETAR, nenhum destes processos foi originalmente concebido para a remoção de MPs. Como resultado, uma quantidade significativa de MPs na ETAR pode não ser retida. (Sun et al., 2019).

Um estudo que analisou um efluente de uma ETAR alemã revelou que a filtração avançada só poderia remover 93% dos MPs na gama de tamanhos de $<500\mu\text{m}$ (Duis and Coors, 2016). Noutras ETARs, como uma ETAR na Finlândia verificou-se uma remoção de 98% após tratamento terciário e, nos Estados Unidos, uma ETAR reportou uma eficiência de remoção de 99.9% dos MPs em ETAR terciários nos EUA. Na Finlândia aplicam um filtro biológico para reter os MPs e nos EUA um filtro por gravidade (Carr et al., 2016; Talvitie et al., 2015).

Atualmente existe a falta de um método padrão para obter a amostragem, de forma a alcançar análises dos MPs que possam conduzir a resultados comparáveis. Assim, embora 96 a 99.9% de remoção seja uma redução significativa, a pequena percentagem restante no efluente deverá, no entanto, representar uma importante fonte de MPs para o meio aquático, dado o grande volume de efluentes produzidos anualmente (Ziajahromi et al., 2016). Todavia, os métodos de remoção mais eficientes não representam a realidade de remoção de MPs da maioria das ETARs. Os MPs representam cerca de 72.41% do total de micropartículas recolhidas no tratamento de efluentes. Contudo, a taxa média de remoção global de MPs nas ETARs da Europa é apenas 64.26% após o tratamento primário, secundário e terciário (Bayo et al., 2021). A Figura 6 demonstra o percurso dos MPs desde a sua fonte até à sua passagem pelas várias etapas da ETAR (Raju et al., 2018).

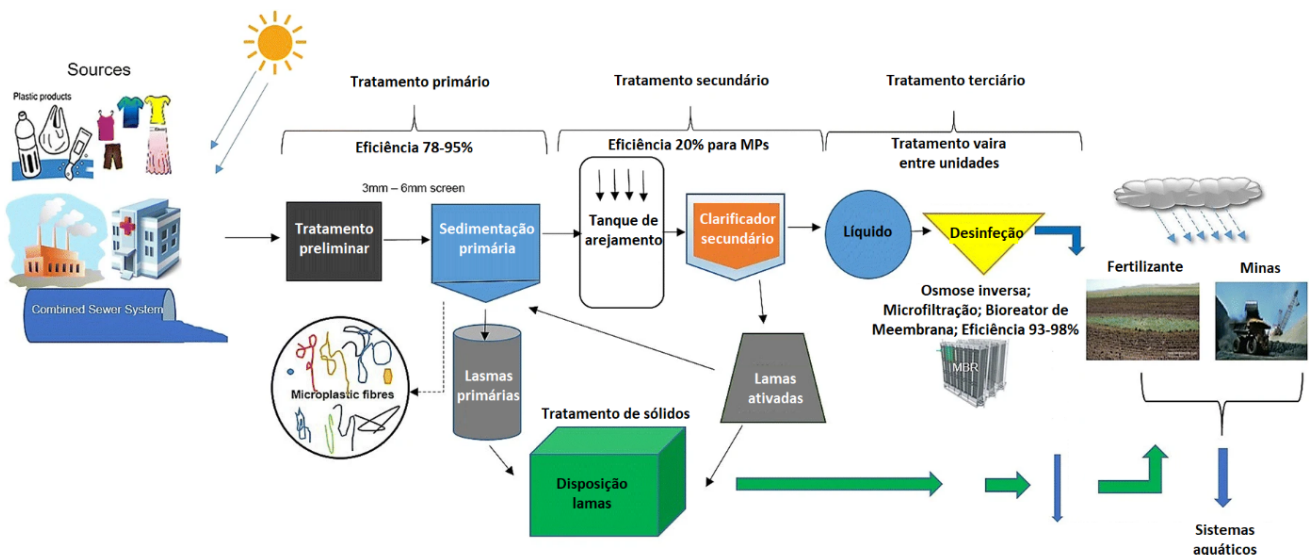


Figura 6 - Transporte de MPs numa ETAR, mostrando passos envolvidos em diferentes fases de tratamento e cargas de MP removidas por cada processo e as quantidades removidas através de cada processo de tratamento. Adaptado de Raju et al., (2018).

Beljanski et al., (2016) concebeu um sistema de filtração, por gravidade destinado a remover MPs nos efluentes secundários em ETAR. Semelhante à maioria das unidades de filtração rápidas, o sistema poderia ser operado a dois tempos, ou seja, uma filtração para retirar MPs das águas residuais associado a um sistema de lavagem e descarga para retirar do sistema, obtendo uma eficácia de remoção de 95-100% dos MPs inseridos no sistema. No entanto, o sistema só foi testado com uma solução artificial de microplásticos-água e a sua eficiência em águas residuais reais não foi avaliada (Beljanski et al., 2016).

Li et al., (2018) avaliou a viabilidade da remoção de micropartículas por membranas dinâmicas, e sugeriram que esta tecnologia poderia ser desenvolvida para remover os MPs de forma eficiente e com baixos custos energéticos. No entanto, o custo de construção e operacional necessita de ser avaliado quando se fala na utilização de uma unidade extra para a remoção de MPs numa ETAR real. A membrana dinâmica (MD) passa por aproveitar a camada de matéria a ser removida e que é formada à medida que o efluente é filtrado sobre uma rede de malha colocada fazendo de suporte à membrana do sistema de filtração como podemos observar através da Figura 7 (Li et al., 2018). A tecnologia MD é criada quando partículas e aglomerados nas águas residuais formam uma membrana secundária numa superfície de membrana de suporte. É um método inovador pois usa os contaminantes existentes na água para formar uma

camada de filtração, sem introduzir químicos ou outros compostos. Desta forma, a membrana de apoio pode ser uma malha ou outros materiais porosos de baixo custo.

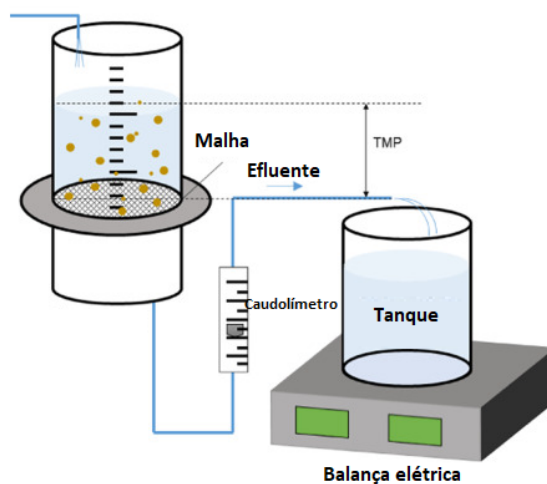


Figura 7 - Sistema de membrana dinâmica à escala laboratorial. Adaptado de Li et al., (2018).

Uma solução económica alternativa para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento direcionada para a remoção de MPs consiste em ajustar os parâmetros operacionais relevantes, dos atuais processos de tratamento de águas residuais, para melhorar a eficiência da remoção dos MPs. Por exemplo, uma vez que a atual flotação de uma unidade de sedimentação na ETAR provou a sua capacidade de remoção de MPs, em certa medida, vale a pena investigar o efeito das condições operacionais, como o tempo de retenção hidráulica, na remoção de MPs, para melhorar a eficiência da remoção. Esta etapa pode ser importante para a melhoria da floculação/coagulação também pode desempenhar um papel importante na remoção dos MPs. Além disso, os tamanhos dos poros, materiais e diferenças de fluxo dos sistemas de filtração e membrana e a sua correlação com a remoção de MPs são dignos de ser avaliados. (Sun et al., 2019).

Lapointe et al., (2020) realizou um estudo onde foram observadas a coagulação, floculação e deposição utilizando fibras danificadas e em bom estado de 3 polímeros diferentes: polietileno (PE), poliestireno (PS) e poliéster (PET). As alterações que os MPs podem sofrer podem alterar a química da superfície e a rugosidade das partículas afetando a afinidade dos MPs com os coagulantes e floculantes. Foram utilizados coagulantes à base de alumínio e o poliacrilamida catiónico. As taxas de deposição medidas confirmaram a afinidade relativamente baixa entre superfícies à base de alumínio em comparação com o poliacrilamida catiónico.

Foram obtidas taxas de remoção de 97 e 99% para PET e PE, respectivamente, quando não danificados. Os maiores MPs do PE foram os mais resistentes à coagulação e floculação, com 82% de remoção observada mesmo em condições de coagulação otimizadas (Lapointe et al., 2020).

2.4.1. Efluente têxtil

Na indústria têxtil as fibras são a fonte mais comum de MPs encontrados nos efluentes de águas residuais e normalmente consistem em poliéster, polimetilmetacrilato, nylon e polipropileno, que são os plásticos mais utilizados na roupa. O principal foco está na libertação de microfibras através da lavagem de têxteis sintéticos, considerando-se as águas residuais como o caminho predominante para a deslocação dos MPs para o meio aquático. Ainda podem ocorrer algumas perdas de *pellets* das matérias-primas para a produção de fibras sintéticas como consequências de perdas acidentais durante o transporte e processamento (Manshoven et al., 2022).

Na Figura 8 podemos observar o ciclo de vida dos MPs na indústria têxtil até atingirem o meio ambiente. A libertação de microfibras durante o fabrico ocorre durante a fiação, tecelagem e produção, escovagem e corte de tecidos. Um estudo sobre a origem das fibras microplásticas provenientes dos processos de produção e fabrico de têxteis de poliéster mostraram que o fio produzido no rotor apresentava uma maior contagem de fibras MPs libertados do que outros tipos de fios, o que sugere que a rotação do rotor pode ser um ponto crítico de formação de MPs. Em média, cinco vezes mais microfibras eram contadas a partir de têxteis com superfícies processadas, como tecidos de lã escovados, do que com superfícies não processadas. A escovagem reduzida leva a um derrame reduzido de fibras. Isto indica que o atrito abrasivo durante a produção de tecidos pode ser um fator importante na formação de MPs (Manshoven et al., 2022).

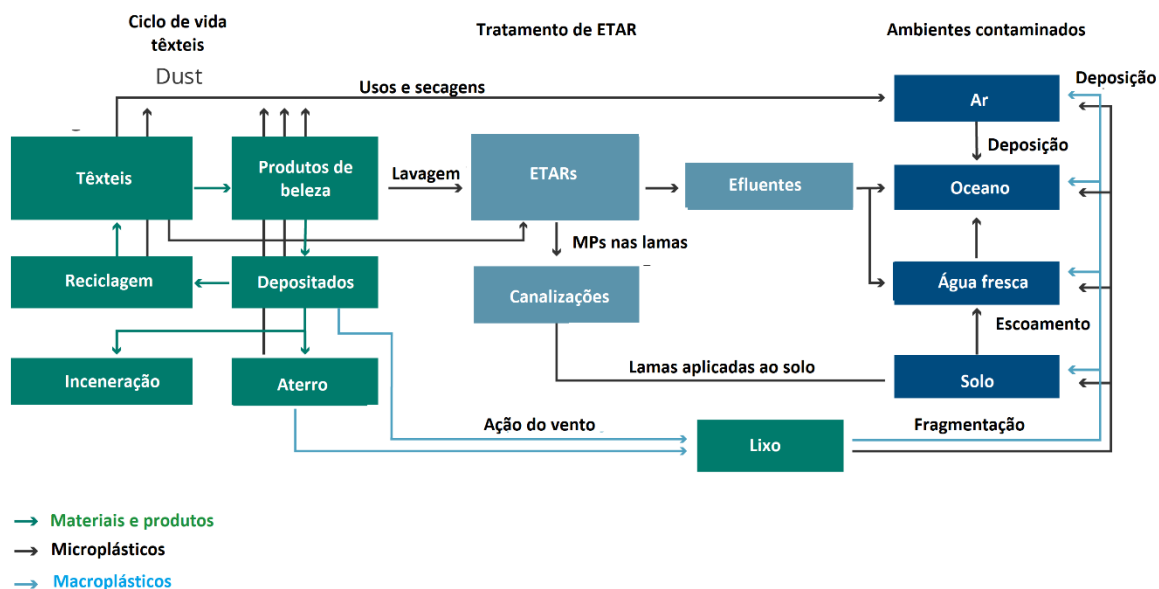


Figura 8 - Ciclo de vida dos microplásticos provenientes de têxteis. Adaptado de (Manshoven et al., 2022).

As microfibras libertadas para as ETARs apresentam uma elevada probabilidade de acabar nas águas residuais, uma vez que as estações de produção industrial estão geralmente ligadas às ETARs, especialmente na Europa. Mesmo depois de um tratamento de águas com uma elevada remoção de MPs que elimina mais de 95% das microfibras, os 5% restantes nos efluentes são significativos devido aos grandes volumes de águas residuais provenientes da indústria têxtil, e conduzem a perdas consideráveis para o ambiente (Manshoven et al., 2022).

Muitos estudos têm relatado estimativas das emissões de microfibras de têxteis sintéticos durante a lavagem automática. O derrame de microfibras parece ser o maior durante os ciclos de lavagem precoce, uma vez que as fibras soltas do fabrico são libertadas. Os resultados variam consideravelmente entre estudos e tipos de tecidos, sendo as estimativas de 12 a 1 400 miligramas de MPs emitidos por quilograma de têxteis por ciclo de lavagem (De Falco et al., 2019; Hann et al., 2018; Pirc et al., 2016). Na contagem absoluta de fibras, isto pode representar 100 000 a 6 milhões de microfibras por quilograma de têxteis. As fibras adicionais são derramadas durante a secagem (Hann et al., 2018; Kärkkäinen and Sillanpää, 2021). Ao longo do ciclo de vida de um produto têxtil, a libertação de MPs pode chegar de 1 a 5 por cento da massa original de um produto (Essel et al., 2015). Embora o derrame de microfibras diminua ao longo de lavagens sucessivas, o desgaste dos tecidos à medida que a idade das peças de vestuário aumenta leva a um novo aumento do derrame de microfibras (Manshoven et al., 2022).

Em suma, a lavagem de têxteis sintéticos contribui significativamente para a libertação de MPs para as águas residuais, e no seguimento disso para as águas superficiais e os oceanos. As estimativas da quantidade de microfibras libertadas e da sua quota relativa variam muito entre diferentes estudos. Estima-se que cerca de 8 a 35 por cento das libertações globais de MPs para os oceanos têm origem na lavagem de têxteis sintéticos (Boucher & Friot, 2017). Para a Europa, onde a maioria das famílias está ligada a um sistema de esgotos e ao tratamento de águas residuais, estima-se que 13 000 toneladas de microfibras têxteis, ou 25 gramas por pessoa, são libertadas anualmente para águas superficiais, representando 8% do total de MPs primários para a água (Hann et al., 2018).

2.5. Flocculação

A flocculação é um processo amplamente utilizado em aplicações industriais com o objetivo primordial a remoção de sólidos suspensos e a redução da turbidez, através da adição de flocculantes, que são polímeros e podem ter caráter catiónico ou aniónico. Assim, a flocculação irá formar flocos mais densos e maiores, obtendo-se facilmente água clarificada, através de um processo físico de separação sólido-líquido como a sedimentação, a flotação ou a filtração. A flocculação é ainda dependente da afinidade do flocculante em relação às partículas e das condições do meio. (Bridle et al., 2014)

Após o primeiro contacto entre o polímero e a partícula, o polímero vai-se agrupando ao longo do tempo até atingir um equilíbrio. Contudo, antes da conformação do polímero, ocorre a adsorção do mesmo pelas partículas, sendo que poderá ser realizada por quatro maneiras distintas: interação eletrostática, ligações de hidrogénio, ligações por iões e interação hidrofóbica (Figura 9). A interação eletrostática envolve a introdução de um flocculante com carga oposta à das partículas (um sal ou um polieletrólito de baixo peso molecular). Deste modo, a adsorção deste às partículas acontece pela atração entre as cargas dos grupos iónicos de cada um, ocorrendo a neutralização de cargas. A formação de flocos por ligações de hidrogénio ocorre quando polímeros de alto peso molecular são adsorvidos nas superfícies das partículas, formando longas estruturas, que interagem e formam pontes entre partículas suspensas em concentrações abaixo do ponto isoelétrico. A formação de pontes de iões entre o polímero e as partículas é outra forma de adsorção. Acontece quando temos iões divalentes metálicos e se quer utilizar um polímero de carga igual à das partículas, por forma a ultrapassar a existência da repulsão eletrostática. Deste modo, o ião metálico será a ponte entre o polímero e a partícula (Magalhães et al., 2020).

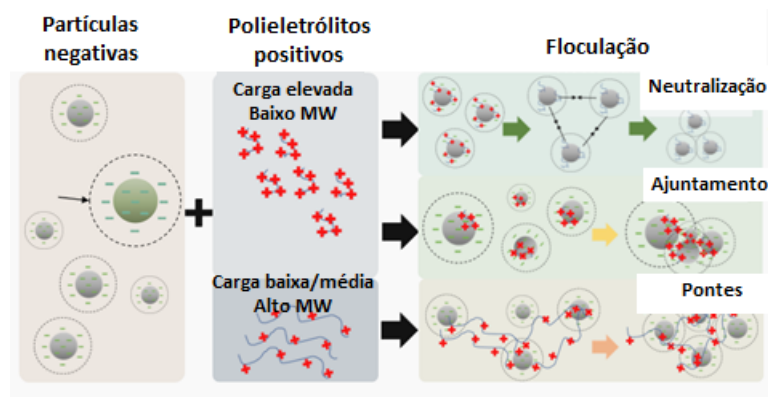


Figura 9 - Diferentes tipos de floculação. Adaptado de Magalhães et al., (2020).

Os floculantes neutralizam as cargas repulsivas entre partículas e colóides e permitem a formação e sedimentação de agregados maiores. Os floculantes mais utilizados são os polímeros sintéticos hidrossolúveis, à base de poliacrilamida e seus derivados. Os polieletrólitos com grande número de cargas ao longo da cadeia polimérica podem interagir com as partículas carregadas de efluentes e desestabilizar a dispersão aquosa por neutralização de cargas ou pontes, levando à sedimentação das partículas e, assim, purificando o sistema. No entanto, o uso de floculantes sintéticos pode contribuir para a contaminação ambiental causada por monômeros residuais, que são tipicamente tóxicos e não biodegradáveis (Heitner, 2004).

2.5.1. Floculantes poliméricos derivados da celulose

Os floculantes poliméricos naturais ganharam popularidade no tratamento de águas e águas residuais nos últimos anos devido à sua não toxicidade e biodegradabilidade. Devido à sua ampla disponibilidade, sustentabilidade e potencial de modificação da superfície, celulose e os seus derivados são considerados boas soluções para a floculantes (Fauzani et al., 2021).

A celulose é um homopolímero biodegradável composto por cadeias lineares de polissacarídeos formadas por ligações repetidas de D-glucose. Esta pode ser derivada de madeira, plantas, bem como fibras (algodão) e fibras de madeira. Devido à sua baixa solubilidade em água e à sua reatividade química, a celulose tem tradicionalmente tido um uso limitado como floculante. A modificação da celulose tem permitido resolver este a sua fraca solubilidade em água e baixa reatividade química. (Fauzani et al., 2021).

Sirviö et al., (2011) publicou um estudo sobre a síntese de derivados de celulose altamente catiónicos solúveis em água e seu potencial como novo agente de floculação bio polimérica. Os derivados do dialdeído celulose altamente catiónicos solúveis em água foram produzidos e a sua solubilidade demonstrou ser altamente afetada pelo grau de oxidação do dialdeído celulose e pela cationicidade. Encontradas as concentrações necessárias para a produção de biopolímero solúvel foram realizados estudos preliminares como um agente de floculação que indicaram que ter elevado potencial para serem utilizados em mecanismos de floculação que não prejudicam o ambiente.

Em estudos mais recentes, como é o caso do estudo de Vuoti et al., (2018) os flocculantes poliméricos derivados da celulose mostraram ser eficientes no tratamento de efluentes. Algumas flocculantes derivados da celulose disponíveis comercialmente foram aplicadas como flocculantes para o tratamento de efluentes industriais. As suas experiências de floculação em amostras de águas residuais provaram que este material poderia efetivamente funcionar como flocculante de base biológica.

Num trabalho realizado por Grenda et al., (2017) foram modificadas fibras de celulose de eucaliptos para aumentar a carga e a solubilidade da celulose. Os polieletrólitos com maior grau de substituição dos grupos catiónicos foram avaliados pelo seu desempenho em processos de descoloração. Verificou-se ser uma solução eficaz para a remoção de corantes aniônicos. Os polieletrólitos derivados de biopolímeros podem, portanto, ser considerados como agentes de floculação ecológicos muito favoráveis para a descoloração de efluentes muito heterogêneos de várias indústrias, considerando a sua natureza biodegradável e, por conseguinte, a capacidade de produzir menos lamas. Este sistema para a remoção de cores das águas residuais das indústrias produtoras de efluentes coloridos, como é o caso a indústria têxtil.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo apresentam-se os materiais utilizados na extração e caracterização dos MPs, como a matéria-prima, os reagentes e os efluentes utilizados. Referem-se ainda os procedimentos usados na extração dos MPs dos efluentes estudados, as técnicas empregues na caracterização dos MPs, dos efluentes e o processo de floculação dos mesmo com um polímero catiónico de base celulósica.

3.1. Reagentes e solventes

Para a extração dos MPs dos efluentes os reagentes utilizados foram o hidróxido de potássio 85% (KOH) fornecido pela Labkem (Espanha), hipoclorito de sódio (NaClO) a 14% proveniente da Fisher Chemical (Reino Unido), ácido clorídrico 37% (HCl) fornecido pela Honeywell, dodecil sulfato de sódio (SDS) proveniente do sigma com uma pureza de 99%, álcool isopropílico (C₃H₈O) a 99% adquirido na José Manuel Gomes dos Santos, LDA em (Portugal) e água ultrapura.

No caso da caracterização dos MPs, os reagentes utilizados foram *pellets* de polietileno (PE) fornecido pela Lyondellbasell (França), polipropileno (PP) adquirido na Carmel Olefins (Israel), polietileno tereftalato (PET) facultado através de uma cooperação com a Nanyang Technological University de Singapura, poliuretano (PU) proveniente da Euroespuma (Portugal) e policloreto de vinil (PVC) a 100% e a 98% enviado pela Cires (Portugal).

Um dos polímeros utilizados para a floculação dos MPs foram um polímero sintetizado pelo grupo de investigação. O floculante 48B apresenta um grau de substituição (DS) de 1.02, um índice de cationicidade de 3.26 mmol/g e um potencial zeta de +51 mV. O polímero SL-100 é um polímero catiónico modificado hidrofobicamente fornecido pela Dow Chemical. O SL-100 tem 20% de substituição catiónica molar e onde todas as cadeias catiónicas tem uma cadeia hidrofóbica, o potencial zeta do polímero pode variar dos +16-30 mV (Llamas et al., 2015; Simões et al., 2021).

3.2. Efluentes

No trabalho foram estudados dois efluentes diferentes, um proveniente de uma indústria têxtil que depois de fazerem uma neutralização do efluente enviam o mesmo para a ETAR municipal. Outro procedente de uma ETAR municipal que recebe também efluente das indústrias locais. Os testes foram realizados sempre para os mesmos efluentes, de modo que os

resultados obtidos fossem coerentes. O efluente foi caracterizado obtendo o potencial zeta, o pH, a densidade, a percentagem de sólidos e o tamanho médio das partículas.

3.3. Procedimento experimental

3.3.1. Sólidos Totais

A percentagem de sólidos totais é calculada através de uma massa conhecida de efluente que passa por um processo de secagem na estufa. Quando toda a componente líquida é evaporada é obtida a massa seca (no copo). A Equação 1 ilustra o cálculo efetuado.

$$\%Sólidos = \frac{m_{seca}}{m_{efluente}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

3.3.2. Medição de pH

A medição de pH foi realizada no equipamento PHS-3BW da Scansci (Portugal), sendo a alteração de pH realizada com soluções pré-preparadas de NaOH e HCl 0.1M.

3.3.3. Potencial zeta

O tamanho das partículas foi efetuado por espectro de difração a laser (LDS) num Malvern Masterziser 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). Para a realização dos ensaios foi utilizada água como solvente, com a qual é efetuado o *background* e as amostras são colocadas e analisadas quando atingem o nível de obscuração necessário para iniciar a leitura.

3.3.4. Distribuição do tamanho de partículas

O tamanho das partículas foi efetuado por LDS num Malvern Masterziser 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). Para a realização dos ensaios é utilizada água, na qual é efetuada o *background* e as amostras são colocadas e analisadas quando atingem o nível de obscuração para iniciar a leitura.

3.3.5. Extração dos MPs dos efluentes

O protocolo (Figura 10) que se utilizou neste trabalho, para o efluente têxtil, envolveu um primeiro tratamento alcalino com uma solução de 10% (m/v) de KOH por 12h a 50 °C sob agitação (300 rpm), de modo a remover a matéria orgânica. Em seguida o efluente foi tratado com 20 mL de hipoclorito (3% v/v) modo a remover os microrganismos e por fim com etanol para garantirmos a superfície dos MPs limpa e estéril. Entre os diferentes passos descritos

filtrou-se a solução com um filtro de fibra de vidro de 1-2 mm, previamente queimada a superfície numa mufla a 300 °C durante 3h (Magalhães et al., 2022).

No efluente proveniente da ETAR municipal o método teve de ser adaptado porque é um efluente muito mais heterogêneo e com uma elevada carga orgânica, biológica e coloidal. Assim, para o pré-tratamento, foi utilizada uma solução de 40ml de hipoclorito de sódio (14% (v/v)) e uma solução de 10 mL de SDS 0.25% (m/v), sob agitação (300 rpm) durante 12h a 80°C (Wei et al., 2020).

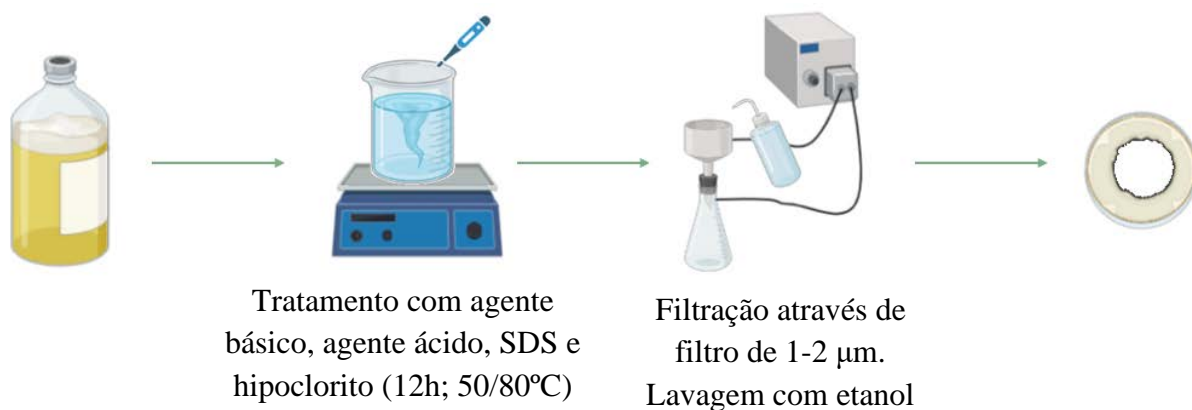


Figura 10 - Procedimento para a extração dos MPs.

Foi estimada a percentagem de recuperação (%) dos MPs através da pesagem do resíduo obtido. A percentagem de resíduos MPs recuperada é expressa pela massa dos resíduos (m_{MP}) divididos pelo peso total da amostra ($m_{amostra}$), Equação 2.

$$\%resíduos MP = \frac{m_{MP}}{m_{amostra}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

3.3.7. Caracterização dos MPs

Após a extração dos MPs dos efluentes analisados, fez-se uma caracterização dos mesmos recorrendo a técnicas de microscopia ótica, microscopia de fluorescência e FTIR-ATR. A técnica de microscopia ótica permite avaliar a forma dos MPs, bem como estimar as suas dimensões. A microscopia de fluorescência, permite a identificação do tipo de plástico presente nos MPs através da interação das partículas de MPs com um cromóforo, como o pireno, e o

FTIR-ATR possibilita a confirmação do tipo de MP identificando as bandas características correspondentes aos grupos funcionais presentes.

De forma a realizar a caracterização dos plásticos, os *pellets* iniciais foram reduzidos de tamanhos entre os 100-1000 μm . Para realizar este processo os *pellets* foram prensados e posteriormente finamente moídos num moinho de laboratório (moinho de facas, Thomas Scientific, EUA).

Após obter os plásticos em dimensões reduzidas, fez-se um estudo físico-químico a diferentes pHs, recorrendo ao estudo do potencial zeta, dos FTIR-ATRs, do RMN e TGA. O potencial zeta foi estudado numa gama alargada de pHs (1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12) de modo a construir o perfil da carga em função do pH. Com o RMN foi identificado a nível molecular que degradação pode estar a acontecer com a mudança do pH do plástico e/ou o seu processamento. Com o TGA foi possível obter-se informações sobre a degradação da matriz dos plásticos que é outro processo de degradação.

3.3.7.1. Microscopia ótica

O tamanho e a forma dos MPs foram analisados num microscópio ótico Olympus BH-2 KPA (Olympus Optical Co., Ltd., Tóquio, Japão) equipada com uma câmara de cor CCD de alta resolução (ColorView III, Olympus Optical Co., Ltd., Tóquio, Japão).

3.3.7.2. Microscopia de fluorescência

Na microscopia de fluorescência o pireno tem a função de sonda fluorescente, apresentando uma cor diferente em função do plástico com o qual interage. Para analisar a presença de MPs por fluorescência, 200 μL de uma solução de pireno (1mg/mL) foram diluídos em 20mL de água ultrapura mili-Q e os filtros contendo os MPs colocados a interagir com a amostra durante 15 minutos. Após esse período, a solução é filtrada a vácuo e o filtro é colocado na estufa a 60°C durante uma noite. Posteriormente, as amostras foram analisadas num microscópio de fluorescência (Olympus BX51M), equipado com uma lente objetiva de 100 \times e um conjunto de filtros tipo U-MNU2 (360-370nm e um espelho dicromático de 400nm) e uma lâmpada de mercúrio UV (100W Ushio Olympus, Olympus Optical Co., Ltd., Tóquio, Japão). As imagens foram obtidas através de uma câmara de vídeo (camara digital Olympus DP70, Olympus Optical Co., Ltd., Tóquio, Japão) e analisado com um processador de imagem

(Olympus DP Controller 2.1.1.176, Olympus DP Manager 2.1.1.158, Olympus Optical Co., Ltd., Tóquio, Japão).

3.3.7.3. FTIR-ATR

A análise vibracional das amostras foi realizada por FTIR-ATR, os espectros de infravermelho (4000-500 cm^{-1}) das amostras sólidas à temperatura ambiente, cerca de 20°C, foram registados usando um espectrómetro Jasco FTIR 4200, equipado com um detetor DLaTGS (do inglês: Deuterated Lanthanum α -Alanine doped TriGlycine Sulphate) e um divisor de feixe de Ge/KBr. O registo dos espectros foi efetuado com resolução 4.0 cm^{-1} com 128 acumulações. O acessório de amostragem utilizado foi o ATR da Specac, módulo MKII Golde Gate, com o cristal de diamante 45° de 2mm x 2mm. Na utilização do equipamento é imprescindível que a amostra não contenha água, visto que as ligações da molécula da água absorvem muita energia, “escondendo” no espectro resultante os outros picos das outras ligações. Assim, antes da análise procedeu-se à secagem das amostras a 60°C durante uma noite.

3.3.7.4. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica destrutiva na qual se monitoriza a variação de massa das amostras em função da temperatura e tempo num ambiente de temperatura e atmosfera controlada. Neste trabalho, as curvas termogravimétricas foram obtidas submetendo as amostras de cada plástico a um aquecimento de 10°C/min, numa atmosfera de azoto. Foram também traçadas as curvas da primeira derivada, que permitem observar os pontos de inflexão da curva termogravimétrica, ou seja, a determinação das temperaturas dos máximos da velocidade de degradação térmica. O equipamento utilizado para este processo foi numa termo microbalança TG 209 F3 Tarsus, Netzsch (Selb, Alemanha).

3.3.7.5. ^{13}C Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ^{13}C RMN envolve a investigação dos núcleos de carbono, correspondente à base dos compostos orgânicos. Assim, ^{13}C RMN é uma ferramenta extremamente útil no estudo da estrutura molecular de compostos (Yang, 2018). Os espectros de ^{13}C RMN, em estado sólido, com polarização cruzada e rotação de ângulo mágico, foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance III 400 (9,4 T) a operar a frequências de 400 MHz e 101 MHz para ^1H e ^{13}C , respetivamente, com 3,7 μs , pulsos de 90° ^1H , 3500 ms de tempo de contacto, taxas de rotação de 12 kHz, e 5 s de atraso de reciclagem (Delgado-Pinar et al., 2021).

3.4. Estudos de floculação

A floculação consiste em promover o aumento do tamanho dos flocos formados, ao longo do tempo, após a introdução do floculante. Para a realização destes ensaios foi utilizado uma suspensão de micropartículas de PE com água destilada. Este fenómeno pode ser seguido através da monitorização do tamanho das partículas ao longo do tempo, após adição do agente floculante. Os ensaios de floculação foram monitorizados através de um estudo de LDS no equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical). O sistema modelo utilizado foi PE produzido no nosso laboratório, com um tamanho médio de partícula de 600 μm no ensaio com floculante 48B e 400 μm no ensaio com o floculante SL-100. A concentração de floculante utilizada foi de 0.01% (m/v). O ensaio foi dado por terminado quando o tamanho de partículas estabilizou. Para estes ensaios utilizou-se uma agitação de 2000 rpm inicialmente, antes de se colocar os floculantes para dispersar os plásticos sobre o meio aquoso, e depois de 500 rpm de modo a não quebrar os flocos formados.

Os floculantes estudados são designados por 48B e SL-100, sendo ambos polímeros catiónicos, sendo que o SL-100 é também modificado hidrofobicamente. Para o ensaio, 50 mL de efluente foram colocados em 500 mL de água destilada e introduz-se o polímero numa dada concentração ao fim de, aproximadamente, 5 minutos.

4. Resultados e discussão

4.1. Análise dos efluentes

Os efluentes analisados provenientes da indústria têxtil e da ETAR municipal com tratamento de águas residuais industriais, foram estudados e comparados de forma a perceber o impacto ambiental que estes podem apresentar. Foi determinada a massa volúmica dos efluentes e determinado o seu pH. Foram ainda determinados os sólidos totais e o valor de potencial zeta de ambos os efluentes. No Anexo A, é demonstrado um exemplo do procedimento usado para a obtenção dos valores abaixo.

Tabela 2 - Propriedades dos efluentes da indústria têxtil e ETAR municipal.

	Têxtil		ETAR	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Massa volúmica (g cm⁻³)	0.9935	0.9964	0.9916	0.9971
pH	13.20	12.89	8.00	8.28
Quantidade de sólidos (m/m%)	0.4595	0.3061	0.1986	0.1490
Potencial zeta (mV)	-16.05	-25.02	-13.90	-12.57

Da análise da tabela 2 pode-se verificar que as massas volúmicas dos efluentes apresentam valores dentro do espectável e próximos do valor da água, não existindo alterações significativas entre a entrada e a saída dos efluentes. A pequena diferença entre as massas volúmicas deve-se aos efluentes de entrada apresentarem mais contaminantes de densidade inferior à da água que o efluente de saída, apresentando assim uma massa volúmica ligeiramente inferior. Quanto ao pH, o efluente da indústria têxtil apresenta valores de pH mais elevados que o efluente da ETAR municipal, o que se pode dever aos processos industriais da indústria têxtil, como a etapa de branqueamento. Nesta etapa são usualmente utilizados solventes, agentes alcalino e agentes oxidantes, sendo importante o controlo do pH da solução. Compostos como o hidróxido de sódio, ou outras bases fortes, são utilizadas para manter o pH elevado (usualmente entre 12-12.5), valores semelhantes à amostra recolhida (Textiles, 2022), para

manter a eficácia dos agentes oxidantes como o hipoclorito. A quantidade de sólidos encontrados no extrato seco dos efluentes é inferior a 0.5% em ambos os efluentes e é reduzido após o tratamento aplicado.

4.1.1. Caracterização dos efluentes

De forma a estimar o tamanho das partículas em suspensão nos efluentes foi utilizada a técnica de espectroscopia de difração laser (LDS). Pela análise da Figura 11 conseguiu-se verificar que o tamanho das partículas tem uma gama muito alargada, variando de 1 μm até 2000 μm , no caso do efluente de entrada da indústria têxtil. Destaca-se um pico entre os 800 μm aos 2000 μm com uma abundância de partículas elevado. Contudo, como se pode observar pelo Anexo o valor do $d(0.5)$ para o efluente de entrada varia consoante o modo de operação do DLS. Quando não são utilizados ultrassons, ou têm uma intensidade mais baixa, o valor de $d(0.5)$ é significativamente menor. O tratamento ultrassónico deve contribuir para uma melhoria na dispersão do partículas, fornecendo informações mais corretas sobre o sistema. As fibras mostram ser reorganizadas para uma estrutura mais regular e menos flexível, como resultado do tratamento ultrassónico, levando ao aumento do número de partículas de maior dimensão observadas pelo sistema (Hackley et al., 2004; Li et al., 2012).

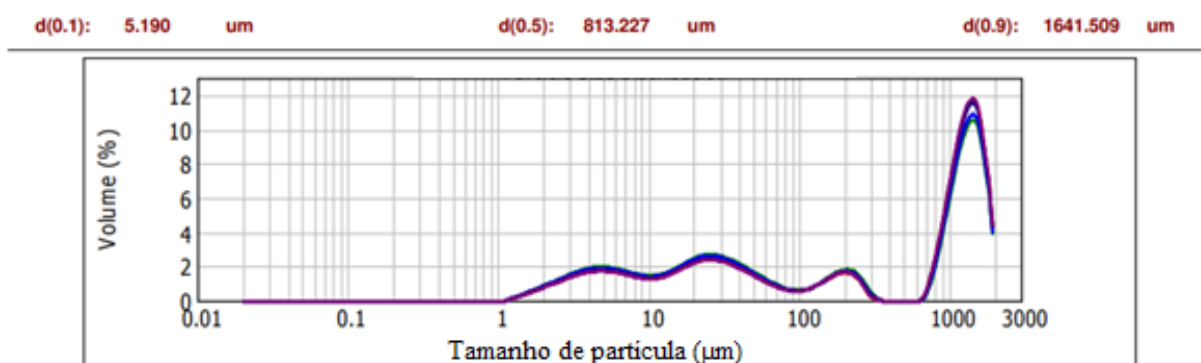


Figura 11 - Análise LDS do efluente de entrada têxtil com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.

Para o caso do efluente de saída, Figura 12, verifica-se que o tamanho das fibras varia de 0.03 μm até 2000 μm . Existem dois picos com maior % volume concentração entre os 0.03 μm até aos 0.7 μm e entre os 800 μm aos 2000 μm como no efluente de entrada. O facto de existir uma concentração elevada de fibras na ordem dos nanometros (30 nm aos 700 nm) pode indicar que houve fragmentação das fibras ao longo do tratamento do efluente. Este facto pode levar a números de eficiência de tratamento ainda menores do que os calculados em cima, uma vez que o filtro de fibras de vidro tem um poro entre 1-2 μm . Para o efluente de saída obteve-

se um valor de $d(0.5)$ de $0.439 \mu\text{m}$, muito inferior ao registrado na entrada $813.227 \mu\text{m}$, uma vez que os tratamentos alcalinos, podem fracionar ainda mais os MPs. Como se pode observar pelo Anexo B o valor do $d(0.5)$ varia pouco independentemente da operação do LDS. Não existindo uma variação significativa nos valores de $d(0.1)$, $d(0.5)$ e $d(0.9)$ para as diferentes medições do LDS é possível concluir que o tamanho das partículas deste efluente sofreu uma alteração durante o tratamento do mesmo.

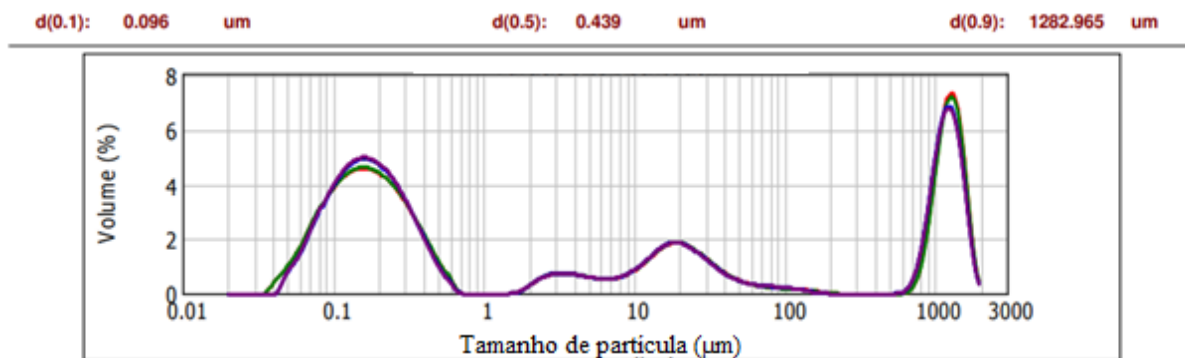


Figura 12 - Análise LDS do efluente de saída têxtil com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.

Analisando o efluente têxtil no geral, verifica-se a grande gama de tamanhos de partículas. Os processos utilizados, bem como os compostos químicos utilizados na indústria, como a ação do detergente e o processo de lavagem, sofrendo abrasão, e tratamentos químicos pelos quais os têxteis passam resultam na formação de partículas de dimensões muito reduzidas, havendo libertação de corantes. Os corantes são partículas que apresentam dimensões entre os 0.5 e os $2 \mu\text{m}$ no seu estado inicial (Braun, 1983; Čurlin et al., 2021), justificando a presença da gama de partículas desta dimensão que se encontra no efluente de saída têxtil, após tratamento. Contudo, o facto de a gama de tamanhos de partículas não diminuir indica que o tratamento aplicado não remove de forma eficiente as partículas de maiores dimensões.

Da observação da Figura 13 verifica-se que o tamanho das partículas varia de $1 \mu\text{m}$ até $2000 \mu\text{m}$. Destaca-se um pico entre os $300 \mu\text{m}$ aos $2000 \mu\text{m}$ concentração onde se verifica a maior % volume de partículas. Pelo indicador $d(0.5)$ é percebemos que a mediana das partículas apresenta $696.305 \mu\text{m}$. Os parâmetros de operação do equipamento afetam a distribuição de partículas obtida como podemos observar pelo Anexo B. A proximidade entre o $d(0.5)$ e o $d(0.9)$ indica-nos que 40% das partículas do efluente se encontram entre os 700 a $1000 \mu\text{m}$ revelando

que as partículas que chegam às ETARs municipais são de grandes dimensões, o que pode facilitar a sua remoção.

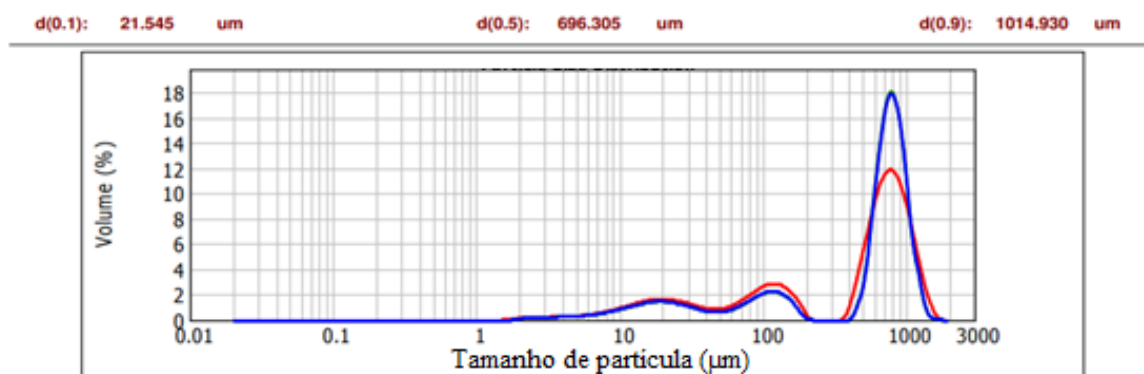


Figura 13 - Análise LDS do efluente de entrada da ETAR municipal com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.

Na Figura 14 conseguiu-se verificar que o tamanho das fibras varia de 6 µm até 120 µm. Existem apenas dois picos, sendo estes entre os 6 µm e os 13 µm e entre os 13 µm aos 120 µm. Pode verificar-se que existe uma redução relevante do tamanho das partículas entre a entrada do efluente na ETAR e a saída do mesmo. A diminuição notável da dimensão das partículas confirma a facilidade de remoção dos fragmentos com tamanhos elevados ao longo do tratamento realizado pela ETAR municipal.

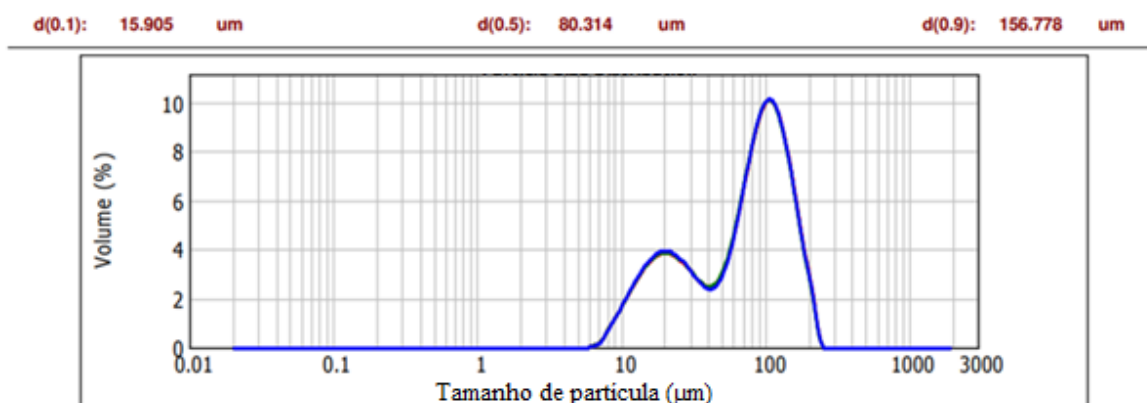


Figura 14 - Análise LDS do efluente de saída da ETAR municipal com 2500 rpm e 2min de ultrassons com potência de 7.5.

Observando as diferenças entre a entrada e saída dos efluentes da ETAR municipal é verifica-se que a eficiência de remoção das partículas de maior dimensão é realizada com sucesso. Os tratamentos aplicados como os processos de floculação/coagulação e a

sedimentação são muito eficientes para a remoção de partículas de maior dimensão. De forma a reduzir ainda mais a dimensão das partículas poderia ser realizada uma filtração, uma vez que o último passo aplicado na ETAR municipal visitada era a passagem por reatores biológicos onde é removida a matéria orgânica ainda presente no efluente.

A avaliação da quantidade de MPs removidos foi realizada através da análise dos filtros usados na filtração do efluente após o passo de lavagem. A percentagem de microplásticos retido foi calculada (Figura 15) de forma a perceber a quantidade de MPs presentes antes do tratamento e após o tratamento efetuado nas ETARs.

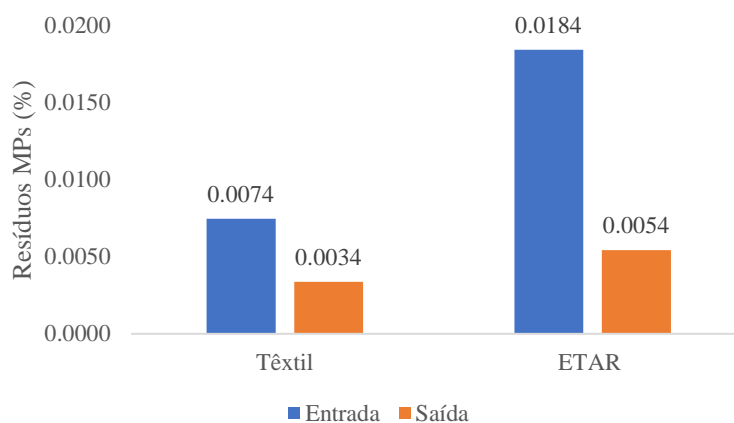


Figura 15 - Comparação das percentagens residuais de MP presentes em cada efluente.

Através da análise da Figura 15 verifica-se que o efluente proveniente da ETAR municipal apresenta uma maior quantidade de MPs no efluente de entrada, sendo também retida uma maior percentagem, embora ainda seja libertado para o ambiente uma percentagem superior ao efluente da indústria têxtil. O tratamento aplicado na indústria têxtil remove cerca de 54.1% dos MPs presentes no efluente de entrada e a ETAR municipal consegue remover cerca de 70.7% dos MPs do efluente de entrada. Desta forma, conclui-se que o tratamento aplicado na ETAR municipal é mais eficiente que o realizado na têxtil. Para além disso, conclui-se através destes resultados que o tratamento de efluentes usado atualmente não está preparado para a remoção total destas partículas, proporcionado a sua libertação para o meio ambiente.

4.1.2. Análise das partículas extraídas dos efluentes

O tamanho das partículas foi determinado através de LDS e ainda pela recolha manual de tamanhos através do software de análise de imagem, utilizado para a análise microscópica.

Nas Figuras 16 e 17 apresentam-se imagens dos MPs presentes no filtro após a separação dos mesmos do efluente da indústria têxtil.

Têxtil entrada

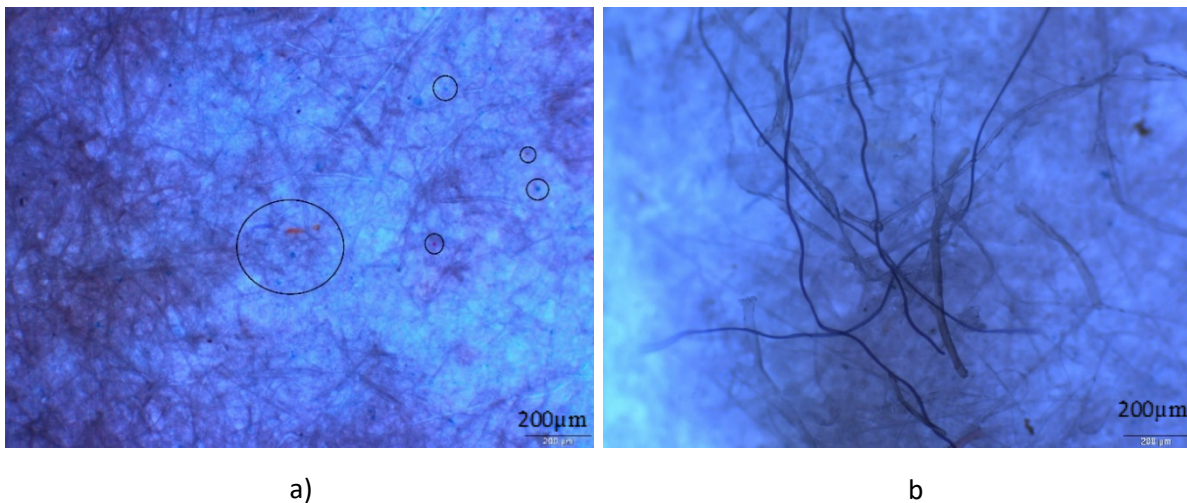


Figura 16 – Filtro resultante da filtração do efluente têxtil de entrada.

Têxtil saída

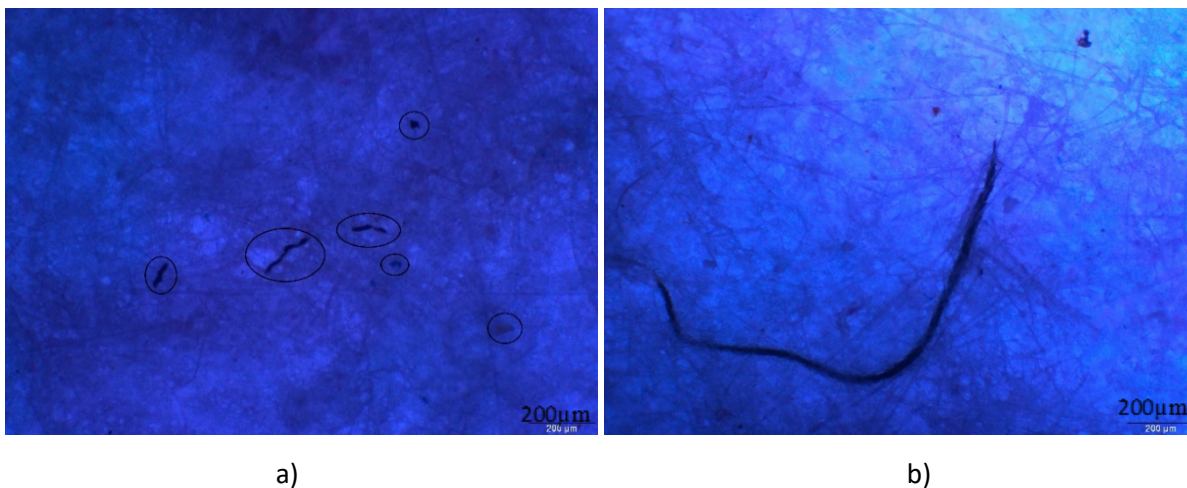


Figura 17 - Filtro resultante da filtração do efluente têxtil de saída.

Na Figura 16 a) foram marcados alguns dos MPs, de menor dimensão, presentes no filtro, enquanto na Figura 16 b) se observa um agregado polimérico. Na Figura 17 a) pode observar-se MPs de tamanhos intermédios e na Figura 17 b) um MP de maior dimensão. O número de partículas no filtro diminui entre a entrada e a saída, contudo a morfologia das partículas é diferente. No filtro correspondente ao efluente de entrada, as partículas apresentam tamanhos menores na sua globalidade como podemos verificar pela comparação entre a entrada

e saída. A morfologia das partículas é notavelmente diferente, pois estas são fragmentadas e desgastadas ao longo do tratamento a que são sujeitas. Ainda é possível observar que as fibras não têm uma estrutura definida, sendo o desfazer e o desgaste sempre observado ao longo da fibra.

Nas Figuras 18 e 19 apresentam-se as imagens de microscopia ótica, obtidas a partir da observação dos filtros após filtração dos efluentes da ETAR municipal.

ETAR entrada

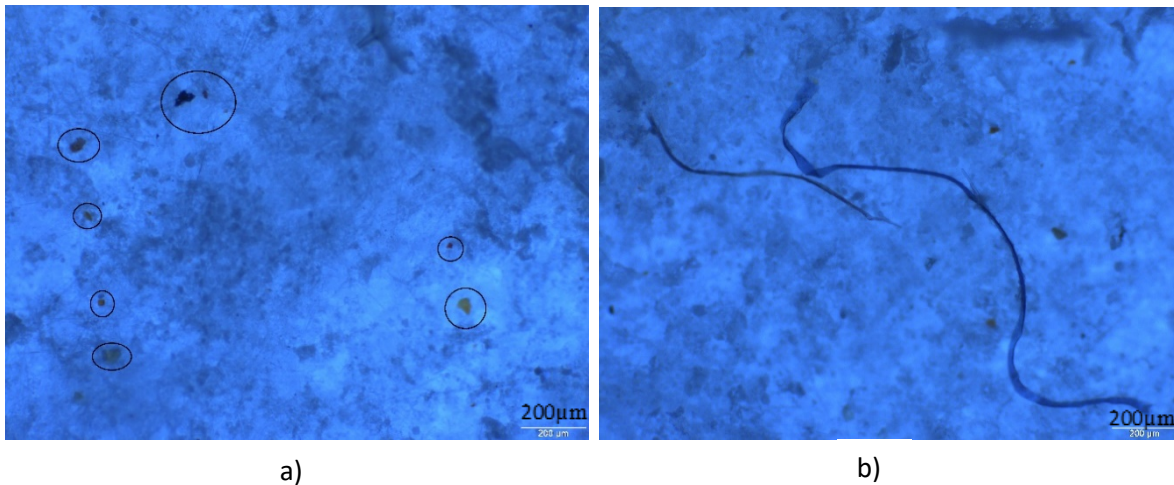


Figura 18 - Filtro resultante da filtração do efluente de ETAR de entrada.

ETAR saída

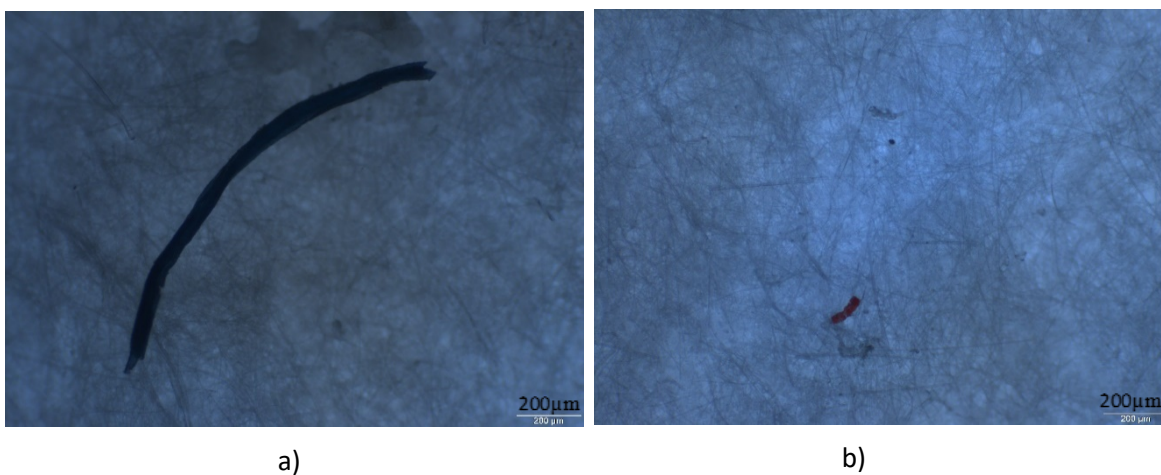


Figura 19 - Filtro resultante da filtração do efluente de ETAR de saída.

Da observação das Figuras 18 e 19 é possível verificar que existe uma redução do número de MPs por unidade de área, presentes no filtro após o tratamento do efluente. Ainda é

possível perceber que a estrutura das partículas é bastante heterogênea como seria de esperar, visto que a sua origem é doméstica e industrial. É possível observar MPs de diferentes tamanhos e morfologias, sendo que os fragmentos apresentam desgaste, mas são estruturas estáveis. As fibras demonstram ter tamanhos muito variáveis bem como formas irregulares pelo que podemos observar na Figura 18 b).

Os tamanhos das partículas foram também estimados através da análise de imagem obtidas no microscópio óptico (Figura 20 e 21), onde foram efetuadas 20 medições de tamanhos por amostra, em ambas as amostras, e depois calculado o valor médio dos tamanhos obtidos. O efluente de entrada da indústria têxtil apresentou um tamanho médio de partícula de 245.86 μm e o efluente de saída 377.61 μm . Foi ainda possível verificar que ambos os efluentes apresentam a maior população no intervalo de 0 a 50 μm . Estes resultados estão de acordo com os encontrados no LDS, sendo possível verificar que as dimensões das partículas se encontram nas mesmas gamas que as apresentadas pela técnica anterior.

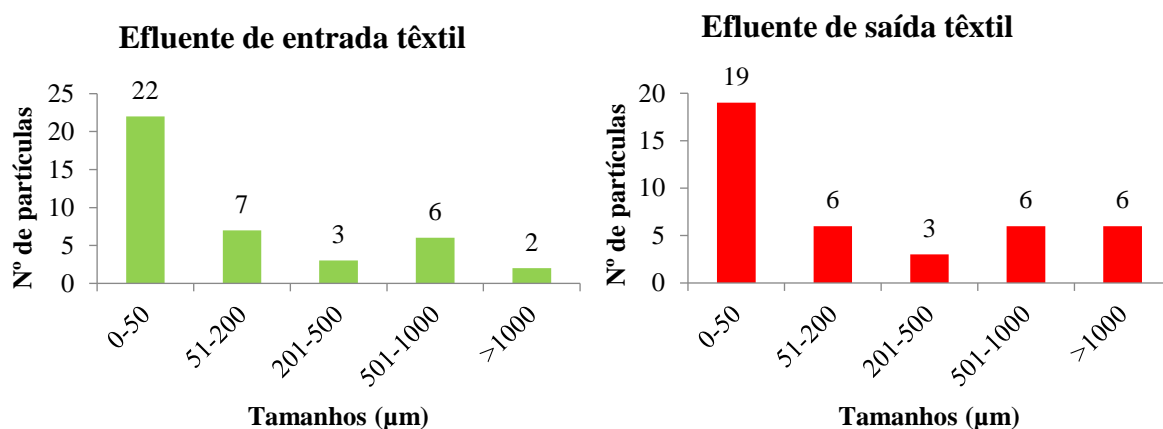


Figura 20 - Distribuição do tamanho de partículas no efluente de têxtil (microscopia).

O mesmo processo foi realizado para o efluente de ETAR municipal, tendo sido obtidos tamanhos médios de partícula à entrada 210.49 μm e para a saída de 315.75 μm . Da análise da Figura 21 verifica-se ainda que a maioria das partículas apresentam tamanhos entre 0 e 200 μm . O efluente de saída da ETAR municipal apresentou partículas de dimensões que não foram detetadas pelo LDS, verifica-se que existem MPs acima dos 200 μm neste efluente, tamanho máximo detetado pela observação efetuada por LDS (Figura 14). O sistema LDS realiza uma leitura diferente observando as partículas como esferas e retira o valor do diâmetro equivalente para o volume de uma esfera. No caso das fibras, estas apresentam formas irregulares que são mais facilmente observadas por imagem ao microscópio óptico.

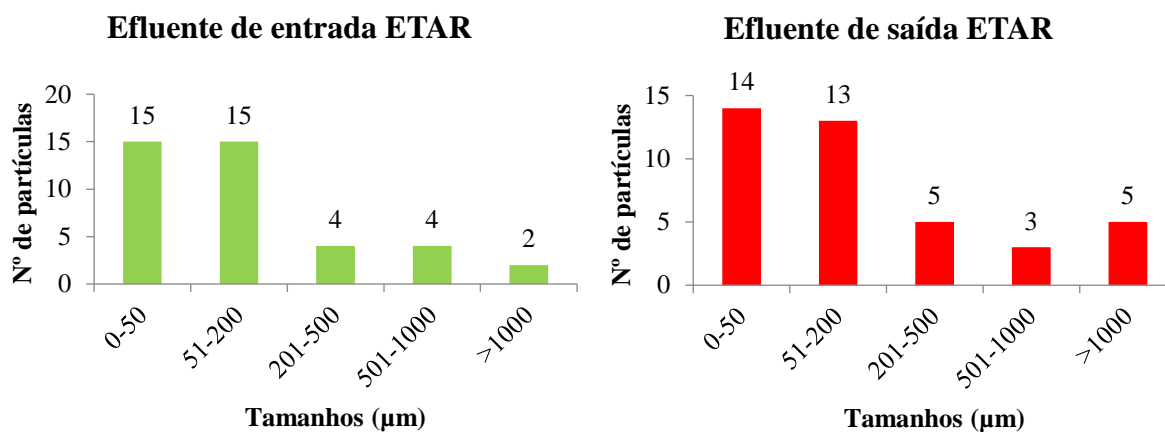


Figura 21 - Distribuição do tamanho de partículas no efluente de ETAR municipal (microscopia).

Após a análise de todos os efluentes conclui-se que existe uma pequena subida dos tamanhos médios entre os efluentes de entrada e saída, uma vez que ao longo do processo de tratamento de efluentes pode haver a formação de agregados poliméricos que levam a este aumento.

4.1.2.1. FTIR-ATR

De modo a ser possível uma caracterização mais detalhada das partículas de microplásticos presentes nos efluentes, foram caracterizados inicialmente padrões correspondendo a material virgem dos plásticos mais comumente encontrados, tais como polietileno, polipropileno, polietileno tereftalato, policloreto de vinilo e poliuretano.

Através de uma análise realizada por FTIR-ATR, foi então possível identificar os possíveis plásticos presentes nos filtros, por comparação dos grupos funcionais encontrados com os presentes nos padrões estudados. Na Figura 22 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR dos padrões estudados.

Plásticos puros

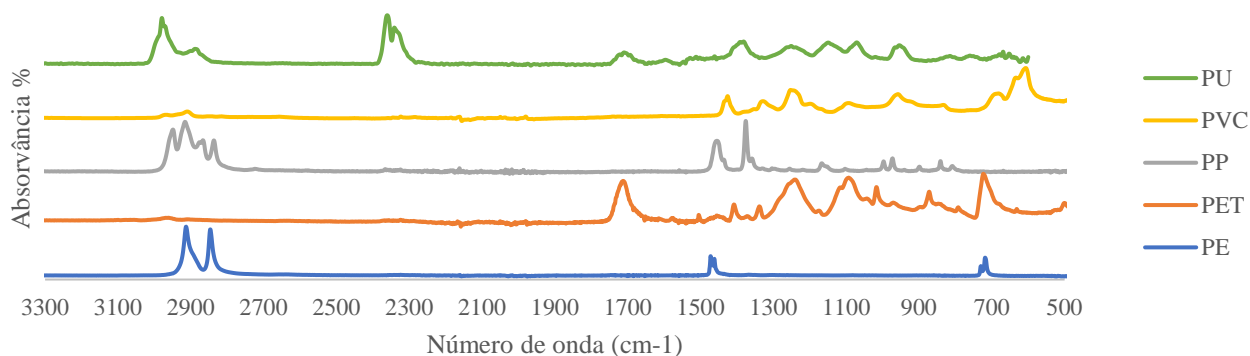


Figura 22 - Espectro FTIR-ATR dos plásticos puros.

Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os resultados dos diferentes espectros, apenas a zona de interesse onde se verificam diferenças entre os espectros, para as amostras dos efluentes têxtil e ETAR municipal. Todos os espectros abaixo encontram-se enquadrados na região dos 2000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, pois o restante espectro não continha bandas relevantes para a identificação de MPs.

Têxtil

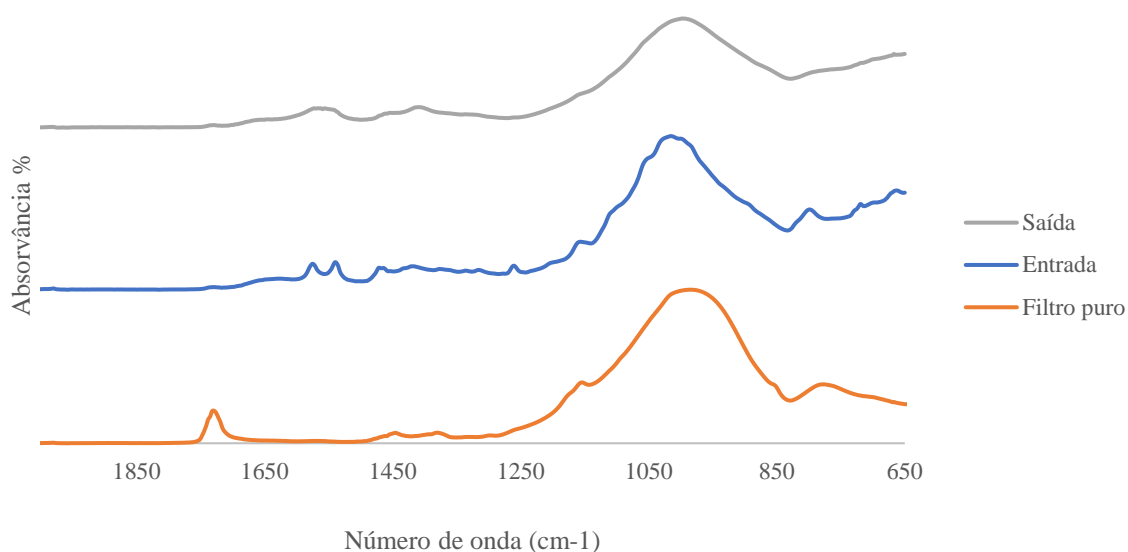


Figura 23 - Espectro FTIR-ATR das amostras da indústria têxtil.

Os espectros do efluente têxtil de entrada apresentam bandas nos 1565 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} que representam que correspondem à vibração N-H *stretching*, a banda 1265 cm^{-1} vibração N-H, a banda 1100 cm^{-1} C-O *stretching* que correspondente. As bandas de N-H indicam a presença de poliamida e as bandas C-O que apontam existência de PET no filtro.

Os espectros do efluente têxtil de saída apresentam bandas nos 1560 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} que representam que correspondem à vibração N-H *stretching*, podendo dever-se a também à presença de poliamida.

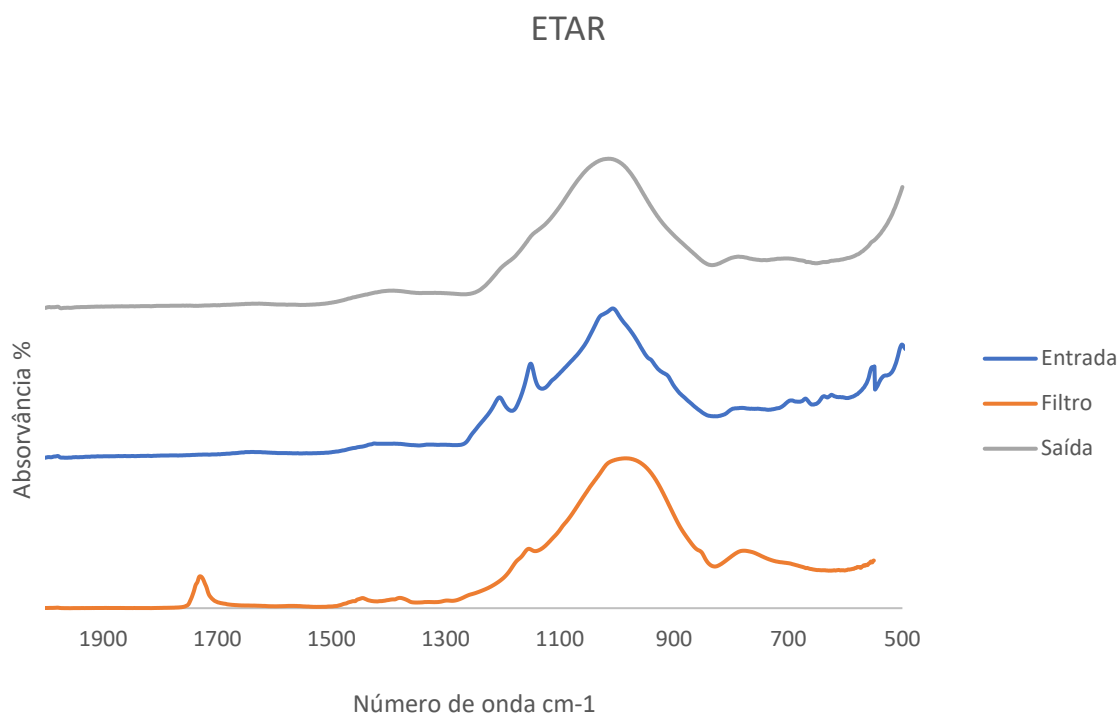


Figura 24 - Espectro FTIR-ATR das amostras de entrada da ETAR municipal.

Analisando o espectro obtido para a ETAR municipal, é possível notar a presença de bandas, 1200 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} para o filtro de entrada e saída. Estas bandas correspondem à vibração C-O *stretching*, sendo estas bandas são características do PET, PU e PVC, a banda em 1391 cm^{-1} característica do PET, indica que possivelmente é este o polímero presente no filtro demonstrando mais uma vez que este é um polímero abundantemente utilizado. O filtro de entrada apresenta bandas nas zona dos 613 cm^{-1} , 632 cm^{-1} e 693 cm^{-1} , mostrando que existe PVC no efluente de entrada da ETAR municipal.

4.1.2.2. Microscopia de fluorescência

De forma a confirmar os possíveis plásticos presentes nos efluentes, os filtros foram imersos numa solução com pireno de forma a ser possível uma interação entre as partículas de microplásticos e o cromóforo (pireno), que permite através na observação da cor obtida num microscópio de fluorescência a identificação do tipo de plástico presente nas partículas, já que diferentes polímeros levam a emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda, ou seja, com diferentes cores, Figura 25.

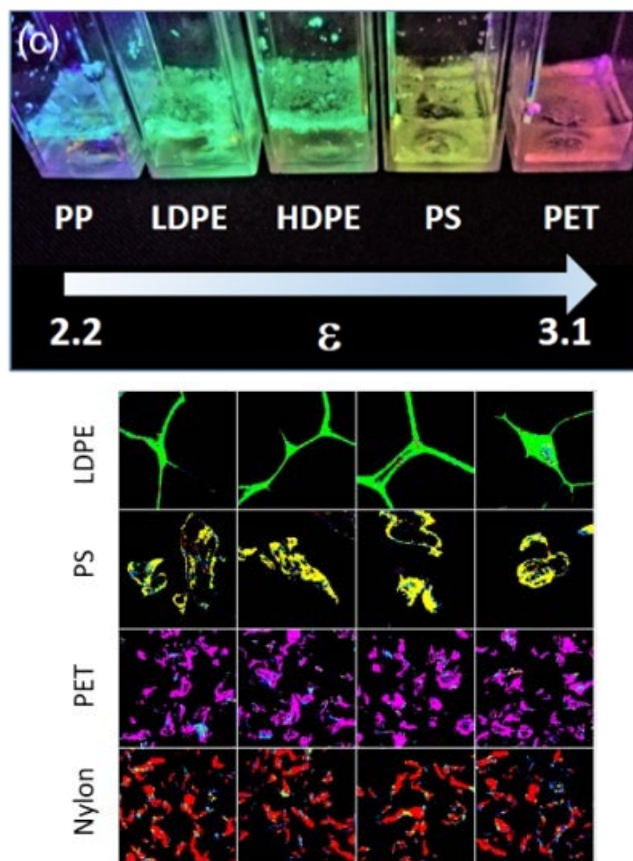


Figura 25 - Cores observadas (fluorescência) para diferentes tipos de plásticos após interação com cromóforo. Adaptado de Sancataldo et al., (2020, 2021).

A seta na Figura 25 indica um aumento da polaridade dos microplásticos. Os plásticos são ordenados de acordo com a constante dielétrica para o material correspondente: PP (2.2.-2.5), HDPE (2.3-2-4), LDPE (2.2-2.35), PS (2.4-3.1) e PET (acima de 3) (Sancataldo et al., 2021, 2020). A emissão espectral do cromóforo muda para comprimentos de onda mais elevados, abrangendo o desde o azul e verde para plásticos mais hidrofóbicos como PP e PE, para vermelho quando interagem com plásticos mais polares como nylon ou PET (Sancataldo

et al., 2021, 2020). A informação retirada das Figuras 26 e 27, bem como a Figura 28 e 29 foram comparadas com a literatura para determinar os MPs presentes nos filtros.

Têxtil entrada

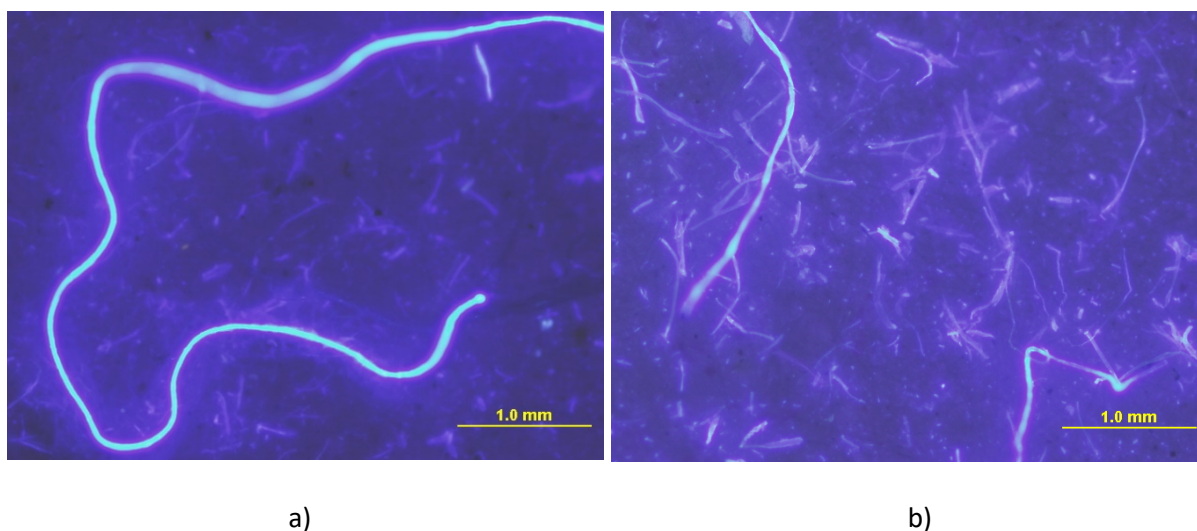


Figura 26 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente de têxtil de entrada.

Têxtil saída

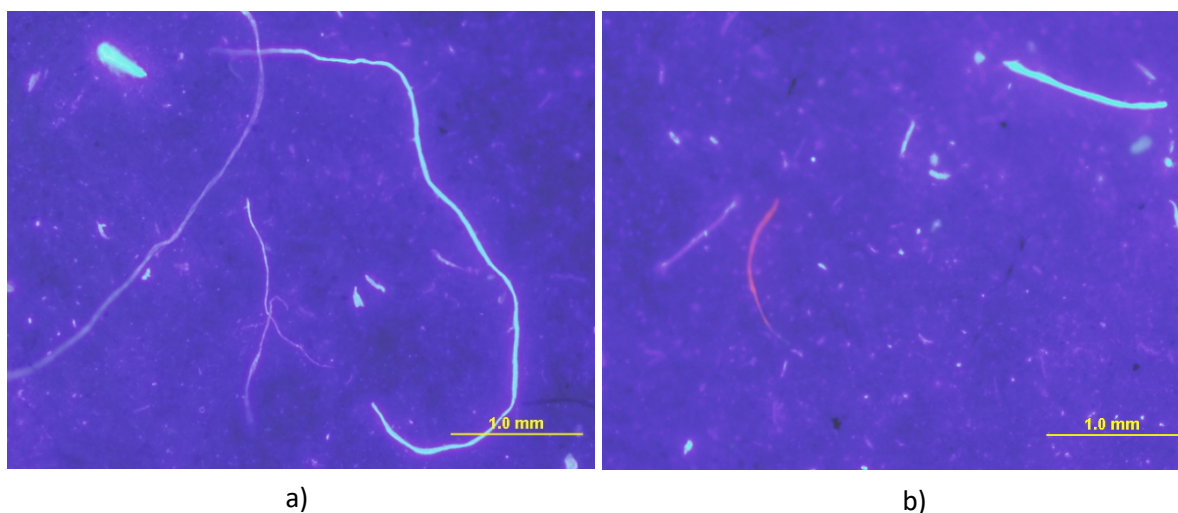


Figura 27 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente de têxtil de saída.

Através da análise da Figuras 26 e 27 e comparando as mesmas com os espectros dos plásticos acima apresentados (Figura 25), é possível identificar a presença de polietileno

tereftalato (PET), já que são observadas diversas partículas de cor rosa e ainda poliamida como podemos observar pela partícula vermelha na Figura 27 b) (Sancataldo et al., 2021, 2020).

Pelas Figura 28 e Figura 29 é possível verificar a interação do cromóforo com os MPs extraídos no efluente de ETAR.

ETAR entrada

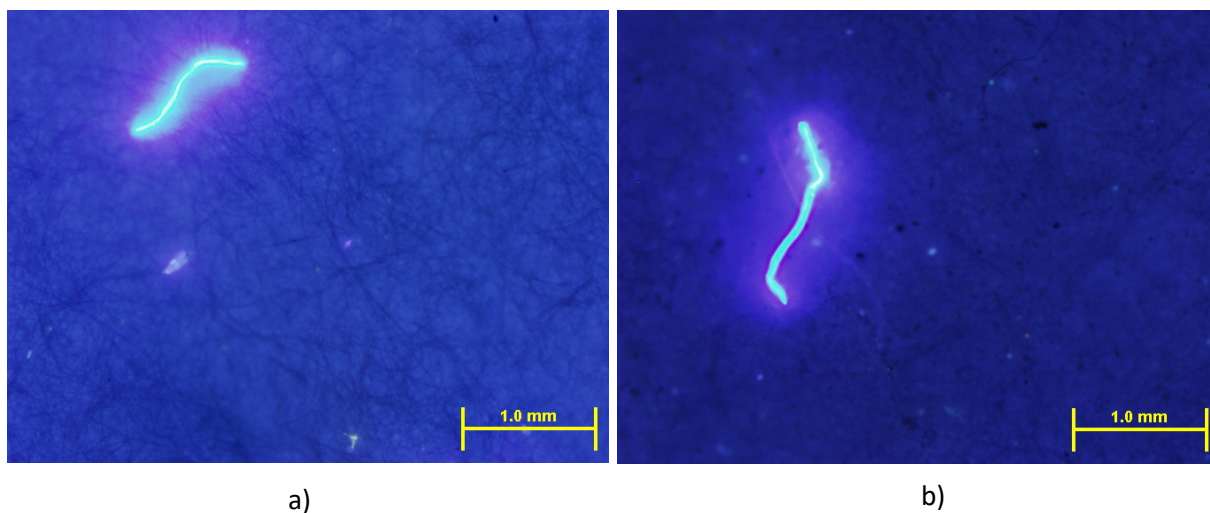


Figura 28 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente da ETAR de entrada.

ETAR saída

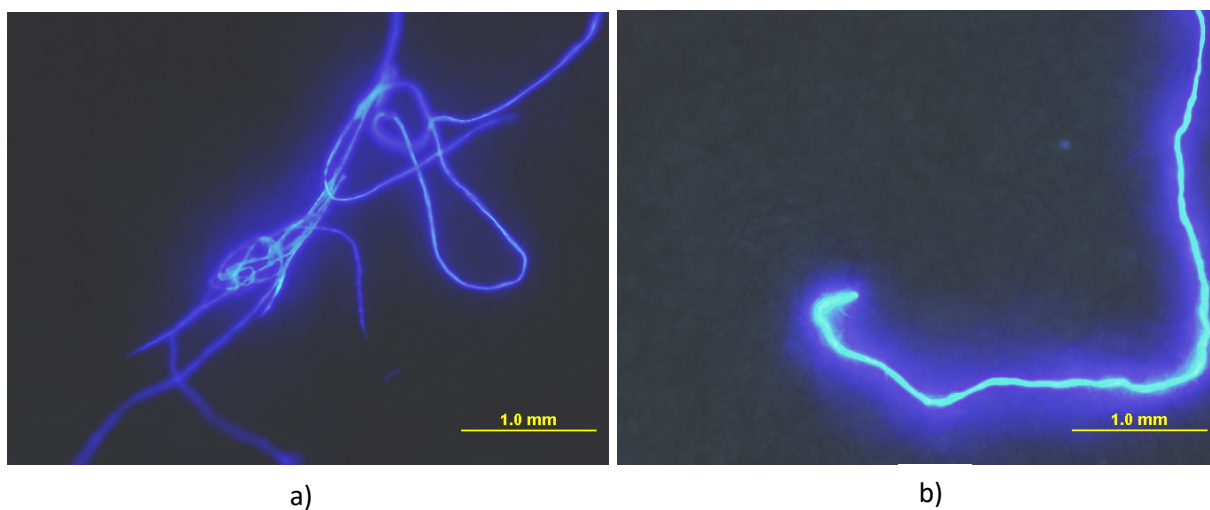


Figura 29 - Imagens de microscopia de fluorescência do efluente da ETAR de saída.

Pelas imagens obtidas na microscopia de fluorescência do efluente da ETAR municipal, observa-se no efluente de entrada a presença de PET (Figura 28 e 29), dada a presença de partículas que apresentam fluorescência de cor rosa.

O facto de todos os filtros quer da indústria têxtil como da ETAR municipal apresentarem elevadas quantidades de PET, suporta a ideia que o mesmo é o polímero termoplástico mais utilizado no mundo e é mais conhecido na indústria têxtil pelo nome comercial "poliéster", sendo amplamente utilizado como fibra para a roupa (CEW, 2018).

4.2. Análise das micropartículas dos plásticos padrão

4.2.1. Potencial zeta

Foi estudada a influência do pH na carga de superfície das partículas dos diferentes plásticos padrão. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para as análises de potencial zeta para seis plásticos diferentes, bastante comuns na indústria e no consumo humano.

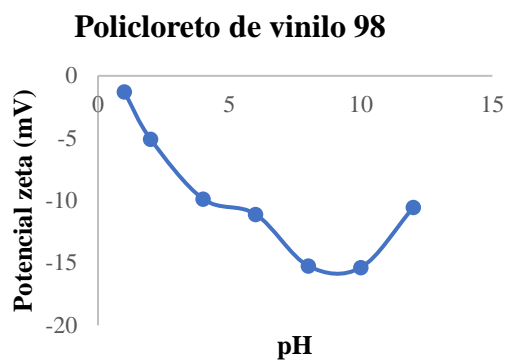
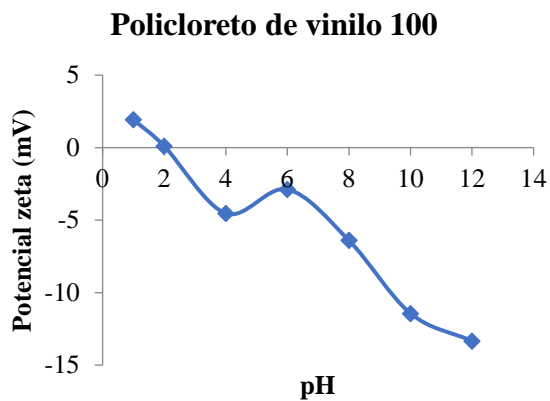
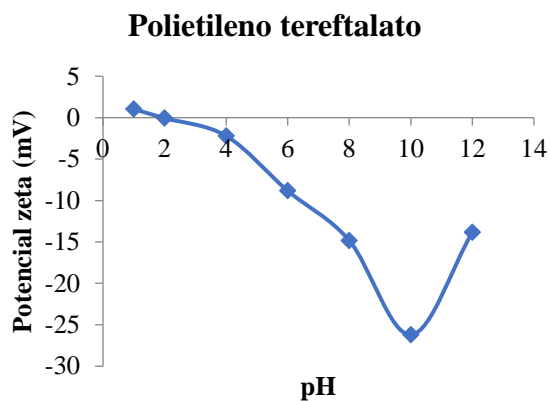
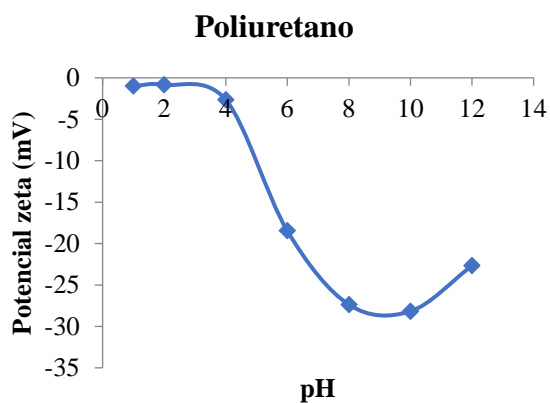
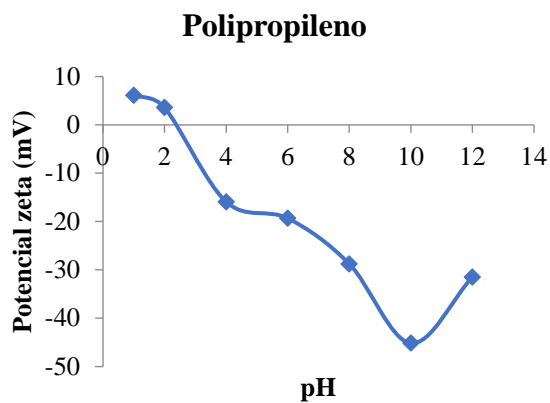
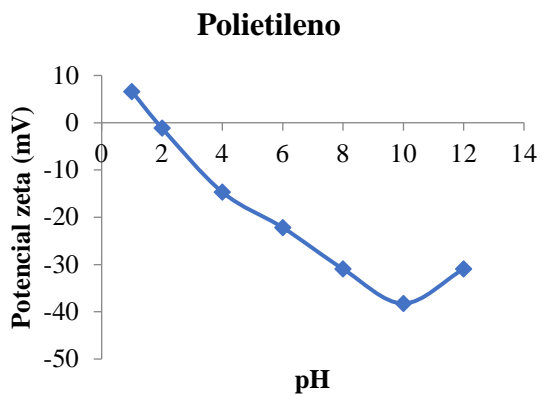


Figura 30 - Resultados do potencial zeta para partículas dos diferentes plásticos padrão (PE, PP, PU, PET e PVC).

Da análise dos resultados obtidos é possível aferir que os plásticos apresentam carga superficial, em valor absoluto, mais negativo para pHs mais alcalinos, e cargas próximas de

neutras ou até positivas para pHs ácidos, estando de acordo com outros estudos encontrados na literatura (Bene and Paulenovd, 1973).

De acordo com os valores de pH obtidos para os efluentes acima estudados, verifica-se que os MPs apresentam uma carga negativa nos efluentes, nas condições de normais de tratamento. Como referido anteriormente, o valor de pH do efluente da indústria têxtil apresenta um valor de pH superior ao valor do efluente da ETAR municipal, o que pode ajudar a justificar o maior valor de potencial zeta, em valor absoluto, obtido para este efluente. Outro fator que tem elevado impacto no valor de potencial zeta dos efluentes será a natureza dos MPs que poderão ser encontrados nesses efluentes; será de esperar encontrar no efluente da indústria têxtil partículas de polímeros como nylon, poliésteres ou poliamidas, que dada a sua natureza podem conter na sua constituição grupos carregados, ou devido à degradação de algumas ligações químicas produzir grupos carregados, que conferem maiores valores de potencial zeta aos efluentes.

Em meios aquosos, o pH da amostra é um dos fatores que pode afetar o seu potencial zeta, dependendo da natureza dos materiais/partículas contidas na amostra. Para alguns materiais, se o valor de pH da suspensão for diminuído, é possível atingir um ponto onde a carga será neutralizada, o ponto isoelétrico (“Malvern Panalytical | Analytical Instrumentation,” 2015). Esta tendência foi observada em todas as amostras analisadas, exceto para as amostras de poliuretano e PVC 98. O facto de se verificar um comportamento diferente entre as amostras de PVC, pode dever-se à adição de agentes emulsificantes (tensioativos) ao PVC 98, que dada a sua natureza química não permitem que as partículas de PVC adquiram carga superficial positiva ou neutra, contrariamente à amostra de PVC 100.

No caso de polímeros como o PE ou o PP, não seria de esperar ver alterações significativas na sua carga de superfície, uma vez que não possuem na sua constituição grupos carregados, nem grupos hidrolisáveis que possam levar ao aparecimento de cargas. Estes polímeros têm natureza idêntica e são apenas constituídos por carbono e hidrogénio, apresentando ligações simples C-C e ligações C-H. Desta forma, é possível deduzir que os polímeros que foram estudados não devem apresentar 100% pureza, contendo compostos, aditivos, que possuem propriedades intrínsecas que variam com o pH.

Através da análise do potencial zeta, também se verifica que para o pH 12 superficial valor de potencial zeta diminui ligeiramente, em todas as amostras à exceção do PVC 100. Tal facto é devido à presença de sais, sódio maioritariamente, que interagem com a camada

difusa à superfície das partículas e leva a uma diminuição, em valor absoluto, do valor de potencial zeta. Em todos os plásticos o pH foi alterado gradualmente, com a exceção do PVC 100 (por haver em maior quantidade, sendo preparado cada pH individualmente), sendo evidente a presença de sais que provêm do ajuste de pH feito às suspensões, com recurso a HCl e NaOH.

4.2.2. Análise FTIR-ATR

De modo a tentar identificar quais os grupos funcionais que estão na origem das variações no potencial zeta do microplásticos, foram estudadas amostras de micropartículas de plásticos padrão a diferentes valores de pH através da técnica de FTIR-ATR (Figura 31, 32, 33, 34, 35 e 36). O Anexo C apresenta dos espectros utilizados da literatura para a identificação das bandas de cada polímero.

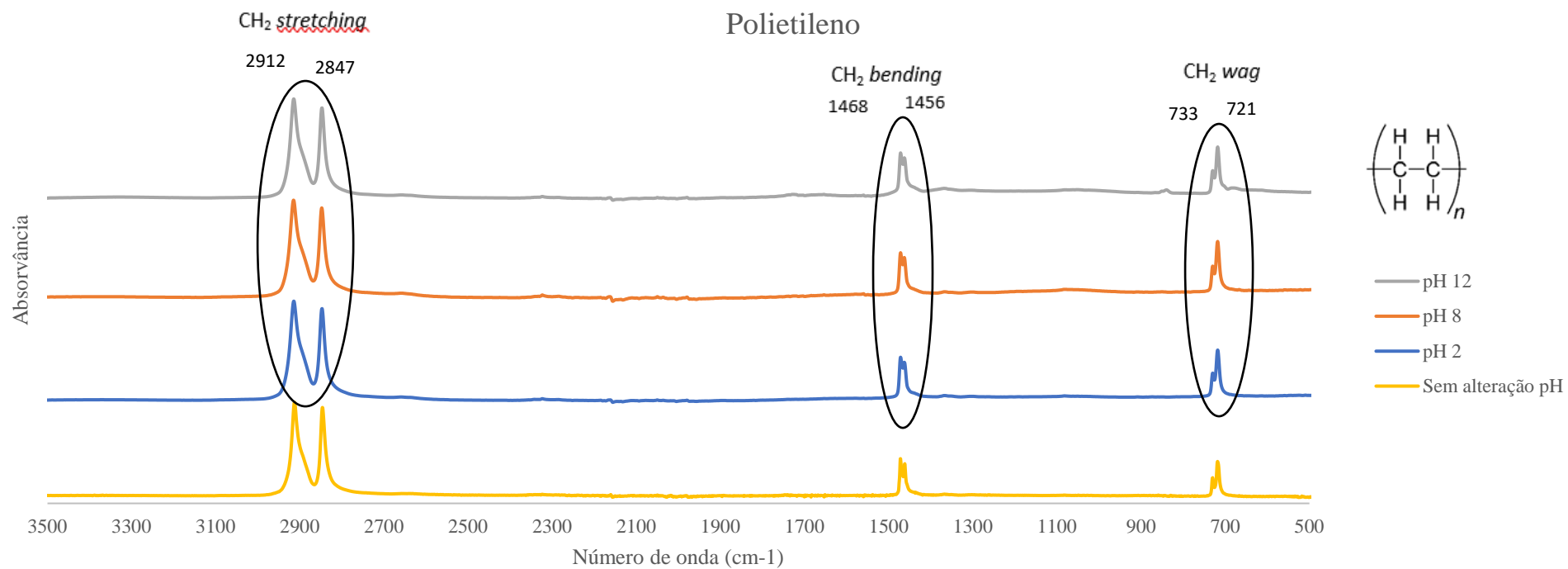


Figura 31 - Espectro FTIR-ATR do polietileno para diferentes valores de pH.

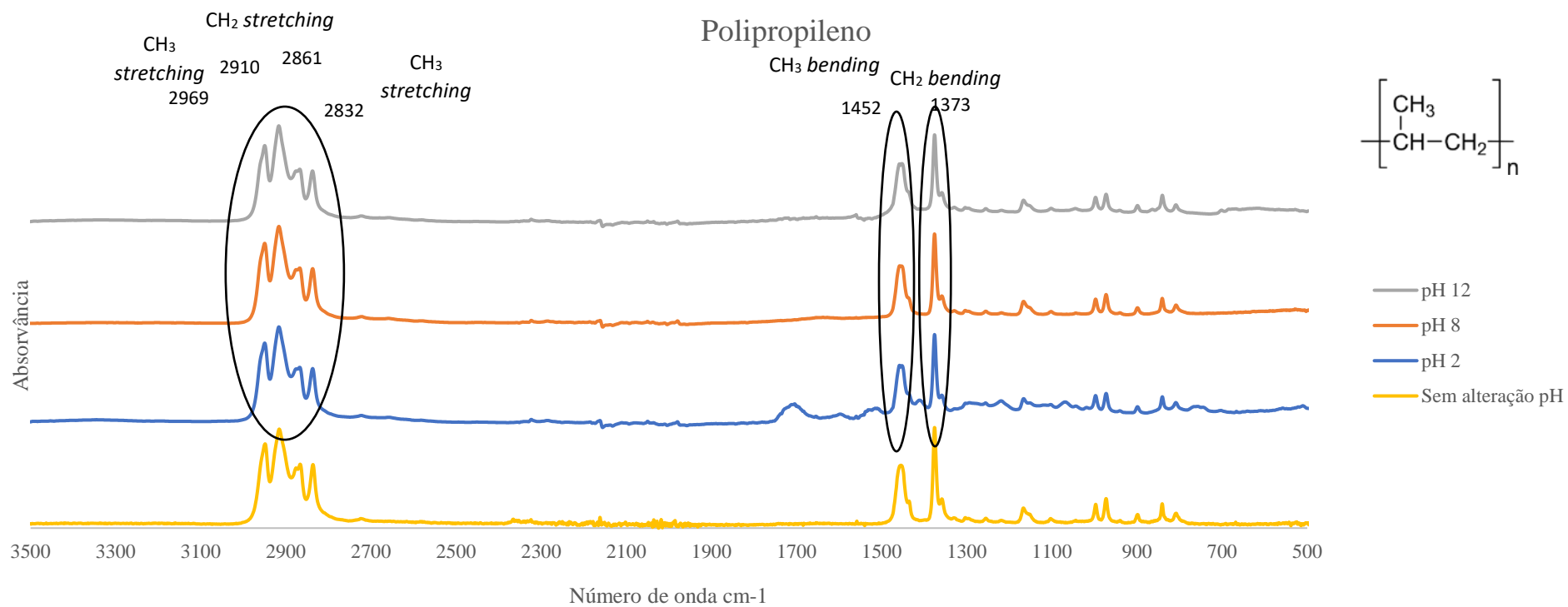


Figura 32 - Espectro FTIR-ATR do polipropileno para diferentes valores de pH.

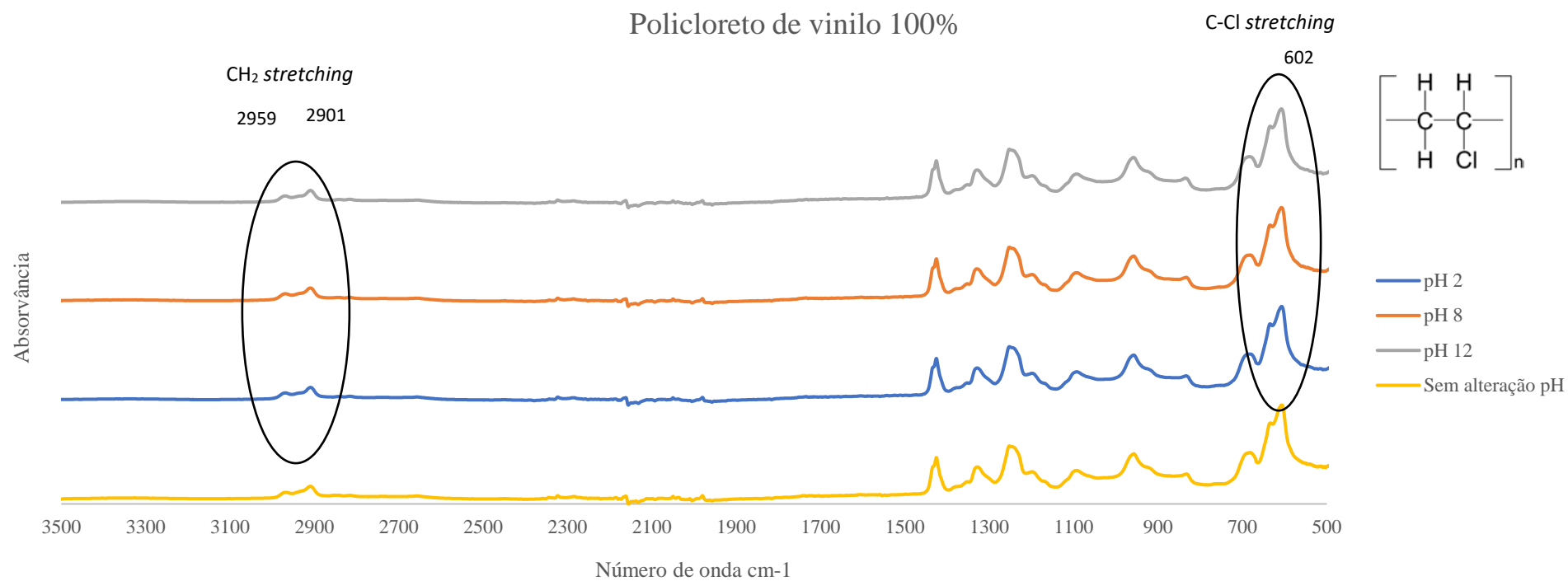


Figura 33 - Espectro FTIR-ATR policloreto de vinilo para diferentes valores de pH.

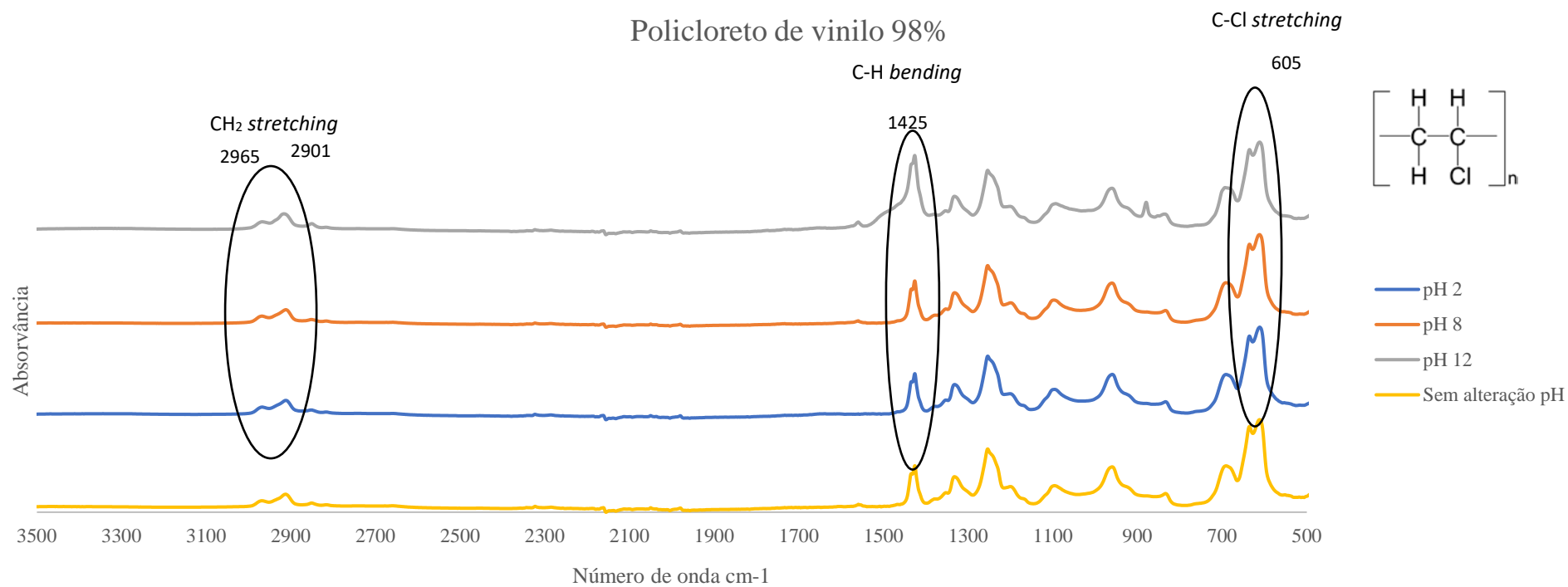


Figura 34 - Espectro FTIR-ATR para diferentes pHs do policloreto de vinilo 98% puro.

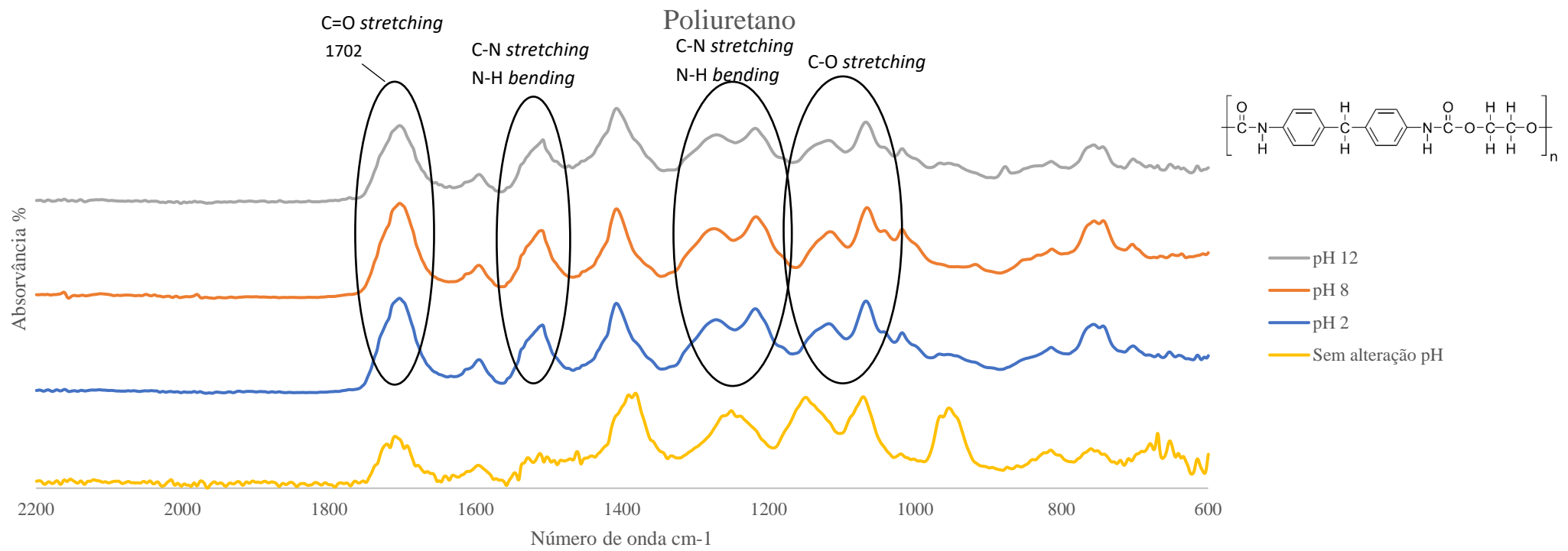


Figura 35 - Espectro FTIR-ATR e potencial zeta para diferentes pHs do poliuretano.

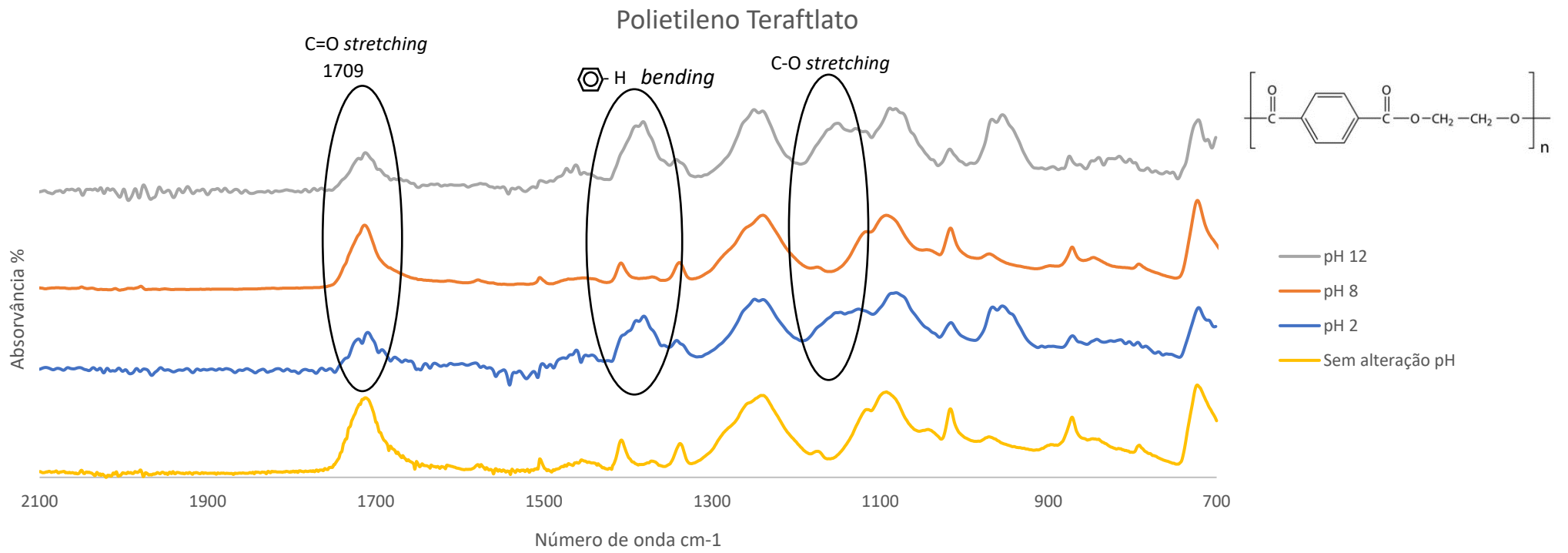


Figura 36 - Espectro FTIR-ATR e potencial zeta para diferentes pHs do polietileno tereftalato.

A alteração de pH nas suspensões das micropartículas de plásticos pode originar desvios nas bandas dos grupos funcionais, bem como as alterações na intensidade das mesmas. Das seis amostras estudadas observaram-se diferenças com a variação do valor de pH nas amostras de PVC 98% (com 2% emulsificantes), PU e PET. Entre estes, apenas o PU e o PET mostraram diferenças significativas em relação ao espectro sem alteração de pH. O que estes plásticos apresentam em comum são o elevado número de ligações C=O e C-O, sendo, portanto, expectável ser mais sensível às variações de pH, o que também justifica o facto de haver também maiores variações de potencial zeta nestas amostras.

A ligação C=O do PU apresentou desvios relevantes em relação ao espectro sem alteração de pH, sendo atenuada a banda que aparece a 1702 cm^{-1} . A banda respeitante às ligações C-N e N-H, a 1520 cm^{-1} sobressai em relação ao espectro sem alteração de pH e ainda se pode verificar que existe atenuação desta mesma banda com o aumento do valor de pH, a banda presente a 1240 cm^{-1} dá origem a duas bandas após a alteração de pH.

No PET também se verifica que existe uma atenuação da banda respeitante à vibração C=O com o aumento do valor de pH. A ligação C-O apresenta um desvio de 1168 cm^{-1} para 1133 cm^{-1} . Estes desvios das bandas poderão ser devidos à formação de carboxilatos, que são o produto da neutralização de ácidos carboxílicos, provenientes da hidrólise do PET em meio alcalino (Quartinello et al., 2017). Ainda é possível verificar o desvio da banda característica do anel aromático nos 1408 cm^{-1} para 1372 cm^{-1} .

Para os polímeros PE, PP e PVC, o espectro FTIR-ATR, não existiram alterações relevantes nos espectros, mesmo havendo diferenças de carga de superfície significativas para os diferentes pHs. Este facto pode ser justificado com a elevada estabilidade das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogénio dos polímeros, sem qualquer interferência de outros elementos químicos na sua estrutura. Também deve ser tomada em consideração que a baixa sensibilidade e elevado limite de deteção da técnica FTIR-ATR, poderá levar à não deteção de algumas impurezas/aditivos que poderão estar presentes nestes polímeros que induzem carga de superfície, mas não são detetados no FTIR-ATR. Outro fator que pode levar à não deteção de aditivos/impurezas será a natureza química desses compostos, que poderão apresentar bandas de absorção que se sobreponham com as dos polímeros, não sendo possível distinguir entre os diferentes compostos.

4.2.3. Análise de Termogravimetria

Foram realizadas análises TGA de modo a obter os parâmetros térmicos das amostras dos diferentes plásticos padrão, que permitem complementar a caracterização dos espectros ATR-FTIR. Permite ainda obter dados de perfis de degradação que posteriormente possam servir para estimar quais os microplásticos presentes em diferentes efluentes, por comparação dos termogramas com os dados dos padrões estudados. Neste trabalho não se chegou a fazer o estudo de TGA dos efluentes, sendo, no entanto, um trabalho futuro de elevado interesse. As Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40 e Figura 41 apresentam os resultados obtidos para cada um dos plásticos padrão estudados.

As curvas termogravimétricas demonstram o mecanismo de decomposição dos polímeros. O aparecimento da perda de massa define frequentemente o limite superior da estabilidade térmica para o material. Contudo, deve ser considerado que a degradação extensiva do polímero se inicia antes do ponto em que ocorrem alterações de massa detetáveis. A degradação dos polímeros pode ser categorizada através dos seguintes mecanismos: cisão do grupo principal, cisão do grupo lateral, eliminação, e despolimerização (Ng et al., 2018).

Na Figura 37 observa-se a existência de apenas um ponto de degradação situado nos 483.64°C. Ao comparar os resultados obtidos na com a literatura apresentada no Anexo D, podemos verificar que o material corresponde a LDPE. Outro dado que é possível retirar pela literatura é que o composto não é 100% puro e que podem conter na sua composição um aditivo que aumenta a resistência térmica (Yusof et al., 2018), já que o pico para o LDPE puro é nos 459.5 °C, ou seja, existe um desvio no pico de degradação de cerca de 24 °C.

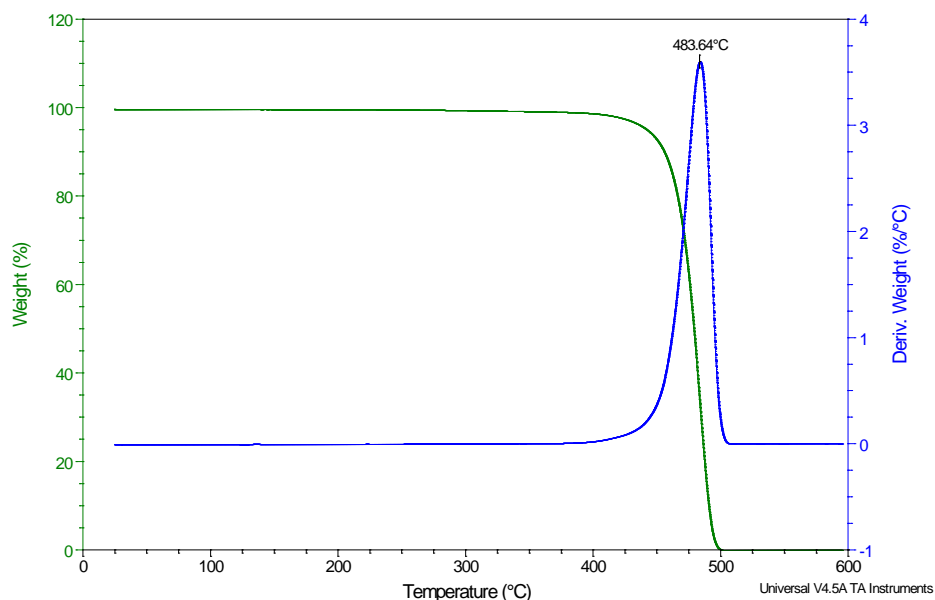


Figura 37 - Análise Termogravimétrica ao polietileno.

Da análise do termograma presente na Figura 38 é possível verificar que o pico máximo se encontra a 461.19°C, valor que está em linha com o apresentado na literatura, como podemos observar no Anexo D. Além disso, dado que o resíduo obtido a 600 °C é zero e o pico máximo se encontra a cerca de 460°C, pode deduzir-se que o polipropileno usado como padrão não aparenta ter aditivos na sua composição.

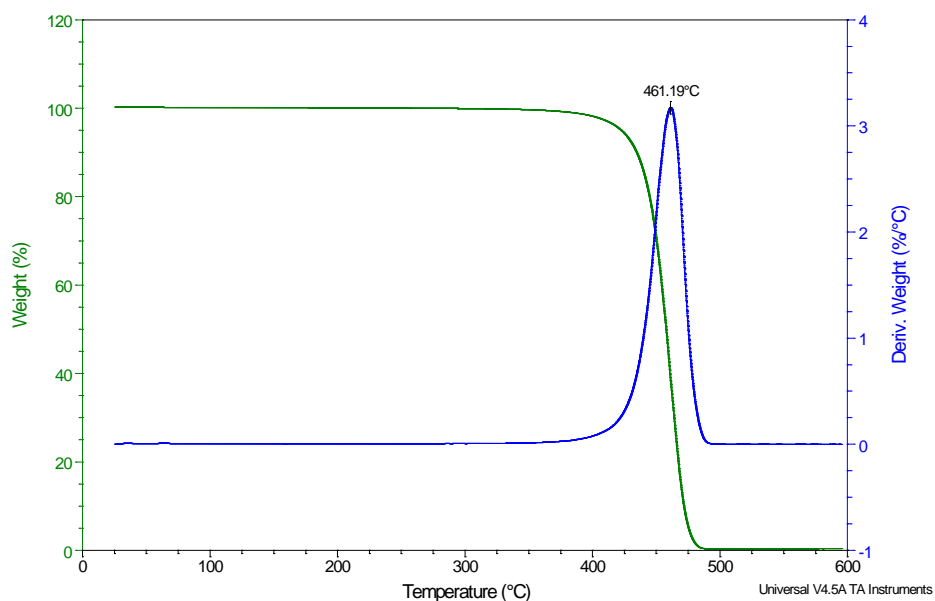


Figura 38 - Análise Termogravimétrica ao polipropileno.

O perfil termogravimétrico do PET é apresentado na Figura 39, podendo ser observado o pico máximo de degradação a 438.11°C, estando este valor de acordo com o encontrado na literatura (Anexo D). No entanto, o valor máximo do pico obtido para o padrão não é concordante com o obtido na literatura Han et al., (2018), embora a diferença seja pequena, sendo difícil perceber se a composição do PET é pura, pois é possível introduzir pequenas alterações no mesmo sem alterar significativamente as suas propriedades termogravimétricas.

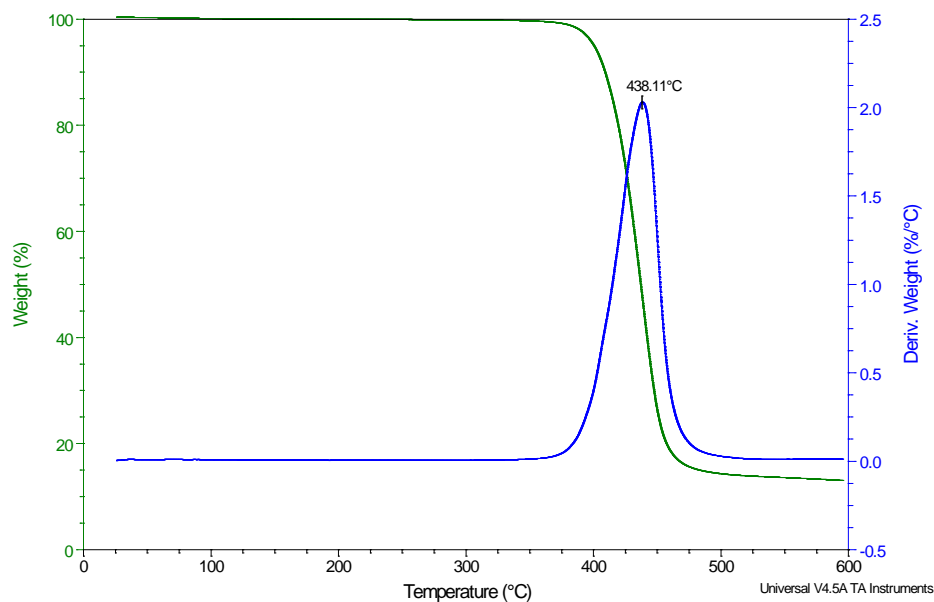


Figura 39 - Análise Termogravimétrica do polietileno tereftalato.

Através da observação da Figura 40 verifica-se que a decomposição do PVC acontece em 2 fases, e é obtido um resíduo a 600°C de 10% de massa, estando os resultados obtido em linha com os obtidos na literatura (Anexo D).

Na análise termogravimetria derivada apresentada na Figura 41 é possível verificar a existência de 3 picos de temperatura. Contudo, a degradação do polímero dá-se em duas fases, tal como verificado para a amostra de PVC anterior, sem diferenças relevantes em termos de comportamento. Os picos de degradação foram registados a 293.02 °C, 443.43 °C e 459.93 °C, podendo o segundo pico estar associado a hidrocarbonetos provenientes dos emulsificantes utilizados para a produção deste tipo de PVC.

A primeira fase ocorre aproximadamente entre 200 e 390°C, com uma perda de cerca de 60-70% da massa, e corresponde à fase de decomposição do cloro, onde existe a eliminação de praticamente todos os átomos de cloro presentes na cadeia, acompanhados pela geração de

cadeias de polieno de estruturas cruzadas. Nesta fase, é formado ácido clorídrico (HCl) e substâncias voláteis, tais como benzeno e outros hidrocarbonetos. A segunda fase, que se estende de cerca de 380 a 520°C, corresponde à cisão molecular e decomposição das sequências de polieno (Cruz et al., 2021).

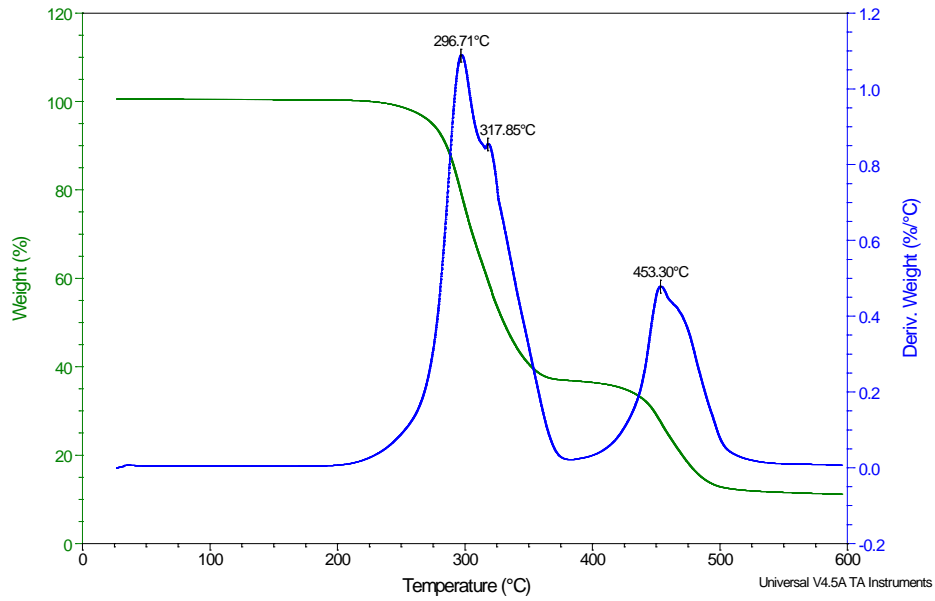


Figura 40 - Análise Termogravimétrica do policloreto de vinilo 100%.

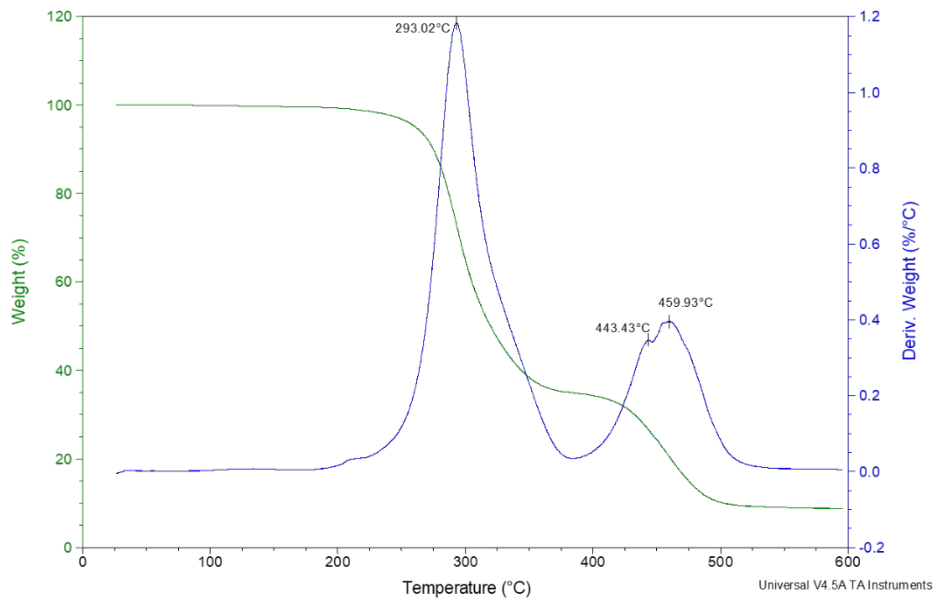


Figura 41 - Análise Termogravimétrica ao policloreto de vinilo 98%.

4.2.4. Análise de Ressonância Magnética Nuclear

Foram realizadas análises RMN ao PE, ao PET e a uma garrafa de PET, de forma a perceber se existem diferenças entre o polímero PET antes e depois de ser tratado termicamente durante a preparação da garrafa. As Figuras 42, 43 e 44 apresentam os resultados do ^{13}C RMN para o PE, a garrafa de PET e o PET “puro”, respectivamente, obtidos de suspensões aquosas a diferentes valores de pH.

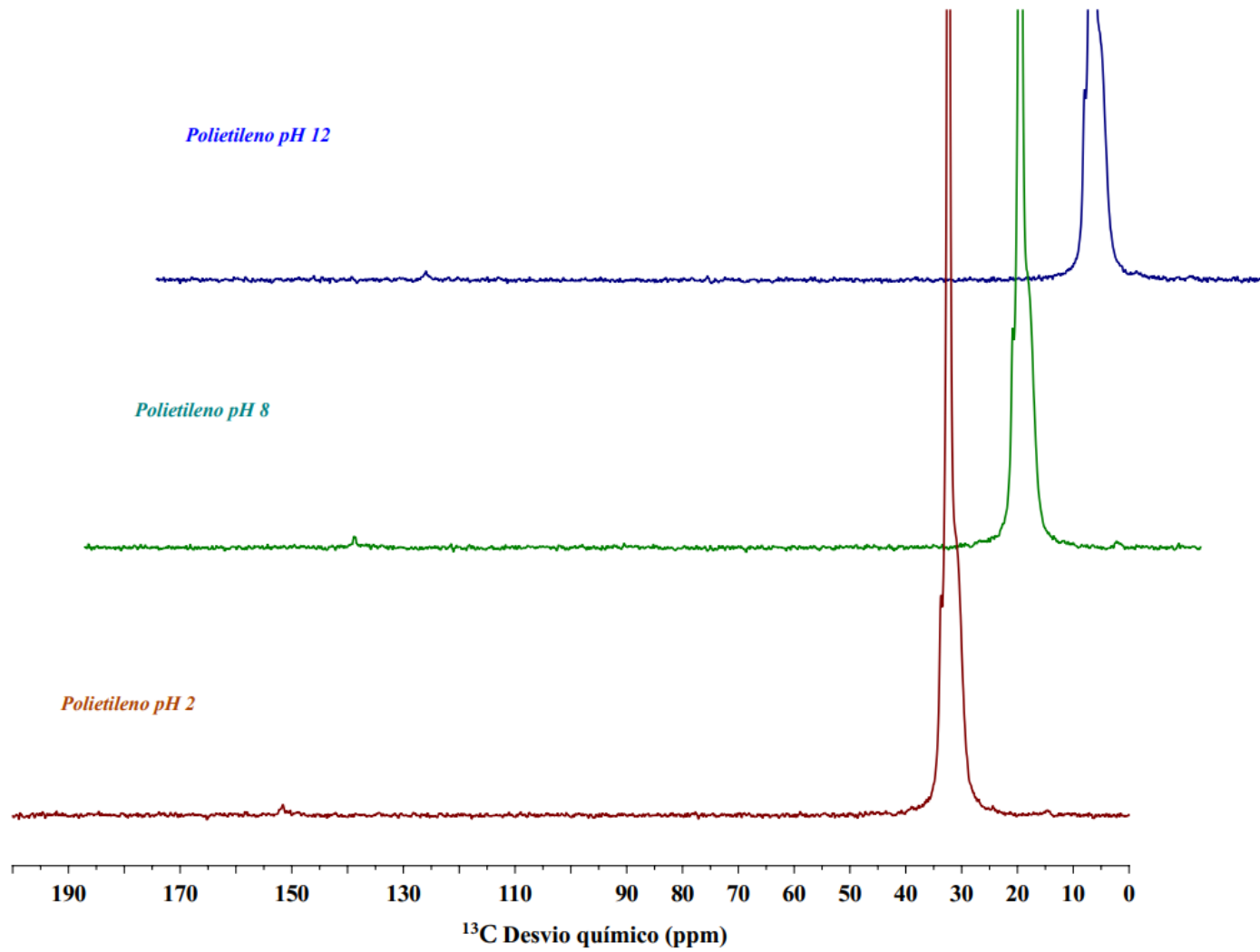


Figura 42 - Espectro ^{13}C RMN do polietileno a diferentes pHs.

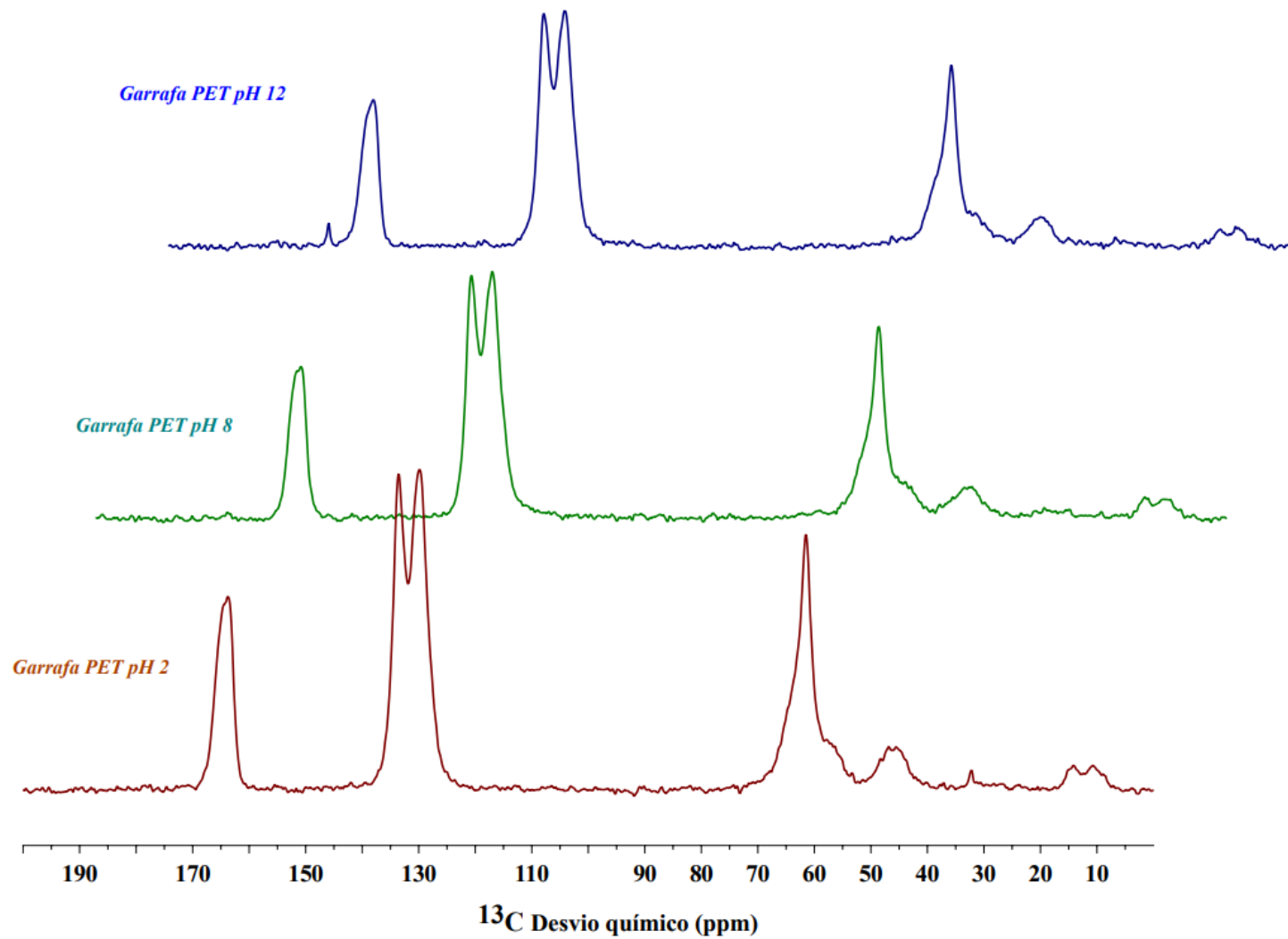


Figura 43 - Espectro ^{13}C RMN de uma garrafa de polietileno tereftalato a diferentes pHs.

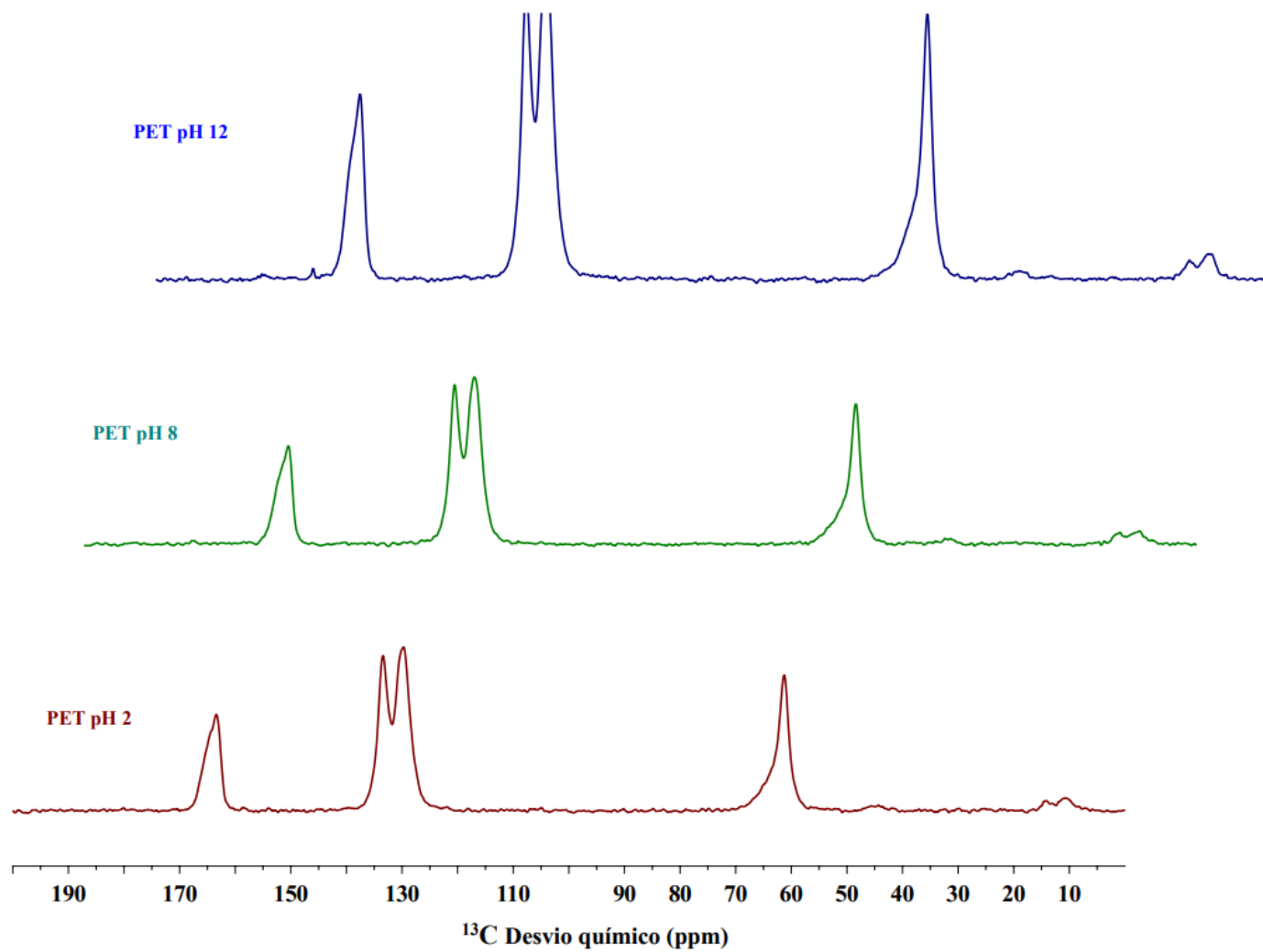


Figura 44 - Espectro ^{13}C RMN de polietileno tereftalato a diferentes pHs.

Através da análise da Figura 42 é possível verificar que o PE não apresenta alterações relevantes nos espectros para os diferentes pHs a que foi exposto, sendo os resultados concordantes com os resultados do FTIR acima analisados. Os picos obtidos para estes polímeros encontram-se a 32 ppm e 15 ppm, sendo observado um pico de baixa intensidade a 151 ppm. Os resultados obtidos estão de acordo com os verificados na literatura para o PE. O pico a 32 ppm é atribuído aos carbonos da cadeia linear do PE, sendo o espectro obtido semelhante ao reportado para o LDPE comercial, podendo o pico de pequena intensidade observado a 151 ppm estar relacionado com pequenas ramificações na cadeia linear (Avolio et al., 2019).

Por sua vez, o PET apresenta picos a 163 ppm, associado ao carbono da ligação C=O, a 133 ppm, correspondente ao carbono adjacente ao anel aromático, 130 ppm, característicos dos carbonos do anel aromático, sendo o pico a 61 ppm correspondente aos carbonos do grupo COOCH₂. (Noritake et al., 2008; Pétiand et al., 1992). A garrafa de PET apresenta os mesmos picos característicos, sendo também observado o aparecimento de um pico alargado a 45 ppm. Comparando o espectro do PET “puro” com o PET da garrafa, verifica-se a ausência deste pico nos espectros do PET “puro”, o que pode indicar a presença de algum aditivo adicionado para melhorar as propriedades do PET ou para facilitar a preparação das garrafas. Outro fenómeno que poderia influenciar a estrutura química seria a uma possível degradação dos polímeros devido ao calor aplicado durante a injeção/sopro na produção das garrafas. A degradação do PET deve-se à transição cíclica que produz um ácido e um éster de vinil (Noritake et al., 2008; Suebsaeng et al., 1984). A reação que ocorre está representada na Figura 45.

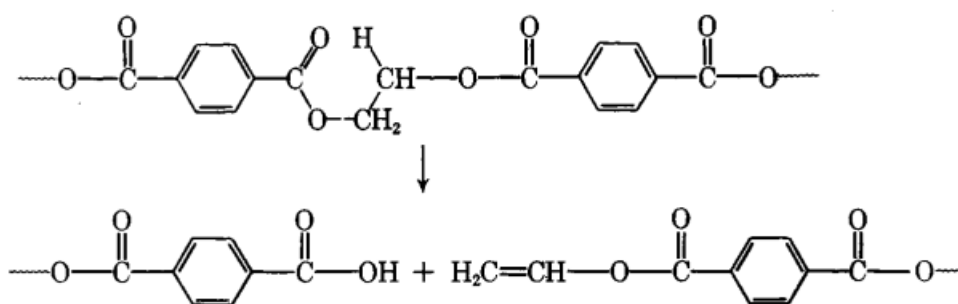


Figura 45 - Reação de decomposição do PET sofre efeito térmico.

O ácido carboxílico formado, ácido tereftalático, apresenta o seu pico característico entre os 165-185 ppm (“¹³C NMR Chemical Shifts,” 2022). Contudo, a principal diferença entre o PET e a garrafa de PET encontra-se na intensidade do pico encontrada nesta região. A

garrafa de PET apresenta uma intensidade superior neste pico em todos os pHs, demonstrando que os processos térmicos pelos quais a garrafa passa para ser moldada afetam as propriedades do PET. As alterações que este processo causa leva à intensidade dos picos demonstrar tendências opostas para o PET “puro” e a garrafa de PET, uma vez que a intensidade dos picos aumenta com o aumentar de pH para o PET “puro” e diminui com o aumentar de pH para a garrafa de PET.

4.3. Ensaio de floculação

Este estudo foi realizado utilizando biofloculantes catiónicos derivados da celulose, com e sem modificação hidrofóbica, de forma a comprovar a viabilidade da utilização dos biopolímeros com agentes floculantes para a remoção de MPs. Os ensaios foram realizados com partículas de PE, por este apresentar um potencial zeta de valor absoluto elevado, em meio aquoso e a pH neutro ou ligeiramente alcalino, que pode facilitar a interação com os floculantes e a formação de flocos. Nos ensaios realizados, iniciou-se com dois tamanhos de partículas ligeiramente diferentes como podemos verificar pelas Figura 46 e Figura 47. O LDS foi utilizado para monitorizar o processo de floculação usando uma agitação suave para não destruir os flocos formados, sendo os ensaios feitos sem ajuste do valor de pH, ou seja, a um valor de pH de cerca de 7.

No estudo realizado por Magalhães et al., (2020) verificou-se que a velocidade de agitação mais baixa permite que os flocos se formem de forma mais eficiente, formando agregados maiores. Nesse trabalho foram também testadas diferentes velocidades de agitação, sendo a velocidade de 500 rpm que obteve a melhor formação dos flocos, de maior tamanho, garantindo ao mesmo tempo a sua circulação no sistema sem sedimentação (Magalhães et al., 2020). No entanto, no presente trabalho, dada a baixa densidade das partículas de PE ocorre o fenómeno flutuação das partículas à superfície do efluente.

Para o floculante 48B as medições da distribuição de tamanho iniciais foram efetuadas a uma velocidade agitação de 1000 rpm e o floculante foi adicionado quando se verificou estabilidade nas medições do tamanho das partículas, próximo dos 5 min. A solução de 0.1% (m/v) pré-preparada de floculante foi adicionada de imediato e de uma vez só à suspensão com MPs já em agitação, de forma a obter-se uma concentração de floculante de 0.01% (m/v). Aos 10 min a velocidade do rotor foi diminuída para 500 rpm e devido à redução da velocidade de agitação, verificou-se a formação de flocos e o conseqüente aumento considerável do tamanho de partícula em suspensão.

Na Figura 46 é possível observar a evolução com o tempo do tamanho das partículas no sistema para o agente flocculante 48B, onde se verifica que o valor onde se obteve um maior aumento de dimensão das partículas é o $d(0.5)$. O tamanho das partículas neste parâmetro aumentou de 600 μm para cerca de 1100 μm com um pico máximo nos 1275 μm , um aumento na ordem dos 500 μm . Para o parâmetro $d(0.9)$, as partículas iniciais são da ordem dos 1350 μm , existindo um aumento de 300 μm para a valores estáveis na ordem dos 1650 μm . No parâmetro $d(0.1)$, não se verificou alterações tão significativas no tamanho das partículas ao longo do tempo aumentando de 210 μm para 250 μm . Sendo evidente que o flocculante usado pode interagir eficientemente com micropartículas de PE e formar flocos maiores. Estes flocos podem ser facilmente removidos utilizando um método de filtração padrão ou flotação, no caso de partículas pouco densas como é o caso do PE.

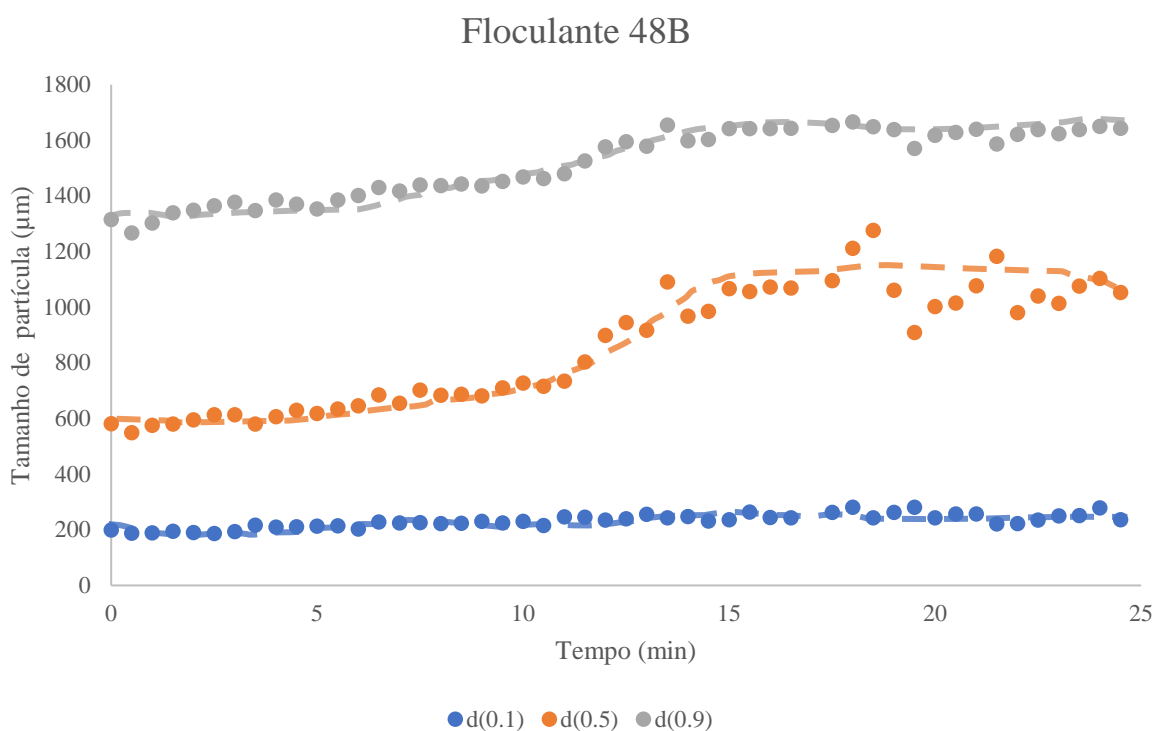


Figura 46 - Ensaio de flocculação com o agente flocculante 48B.

Para o flocculante SL-100 as medições da distribuição de tamanho iniciais foram efetuadas para uma distribuição homogênea das partículas, e o flocculante foi adicionado cerca de 5 min após o início do ensaio. A solução de SL-100 foi preparada e adicionada nas mesmas condições anteriormente descritas para o polímero 48B, sendo a velocidade do rotor diminuída para os 500 rpm 11 min após o início do ensaio. Tal como no ensaio anterior voltou a verificar-

se que o tamanho médio de partícula aumentou com a adição do floculante. Aos 15 min começou a verificar-se instabilidade no sistema, com a dimensão dos flocos a tornar-se inconstante, com aumentos e diminuições sucessivas ao longo do tempo. Para tentar contrariar este fator a velocidade do rotor foi reduzida, causando uma descida elevada do tamanho das partículas, uma vez que estas começaram a acumular-se e a flutuar no topo no efluente. Com novo aumento da velocidade para os valores ideais, a dimensão das partículas aumentou novamente. Por fim, testou-se se um aumento da concentração de floculante no sistema poderia aumentar o tamanho dos flocos, sendo esta aumentada para 0.1% (m/v); no entanto não se verificou qualquer alteração relevante no tamanho das partículas no sistema.

A Figura 47 apresenta a evolução com o tempo do tamanho das partículas no sistema para o agente floculante SL-100. Para este ensaio o tamanho inicial das partículas no seu geral era menor, e é possível verificar que o valor onde se obteve um maior aumento de dimensão das partículas é o $d(0.9)$. O valor de $d(0.9)$ para as partículas iniciais é da ordem dos 800 μm , existindo um aumento de 200 μm . Para o parâmetro $d(0.5)$, houve apenas um ligeiro aumento dos 400 μm para os 480 μm . No parâmetro $d(0.1)$, houve um aumento semelhante ao verificado no $d(0.5)$ no tamanho das partículas ao longo do tempo, aumentando de 150 μm para 210 μm . Assim, verifica-se que o floculante SL-100 tem também capacidade para interagir eficientemente com micropartículas de PE e formar flocos maiores. Estes flocos podem ser facilmente removidos utilizando os métodos descritos anteriormente.

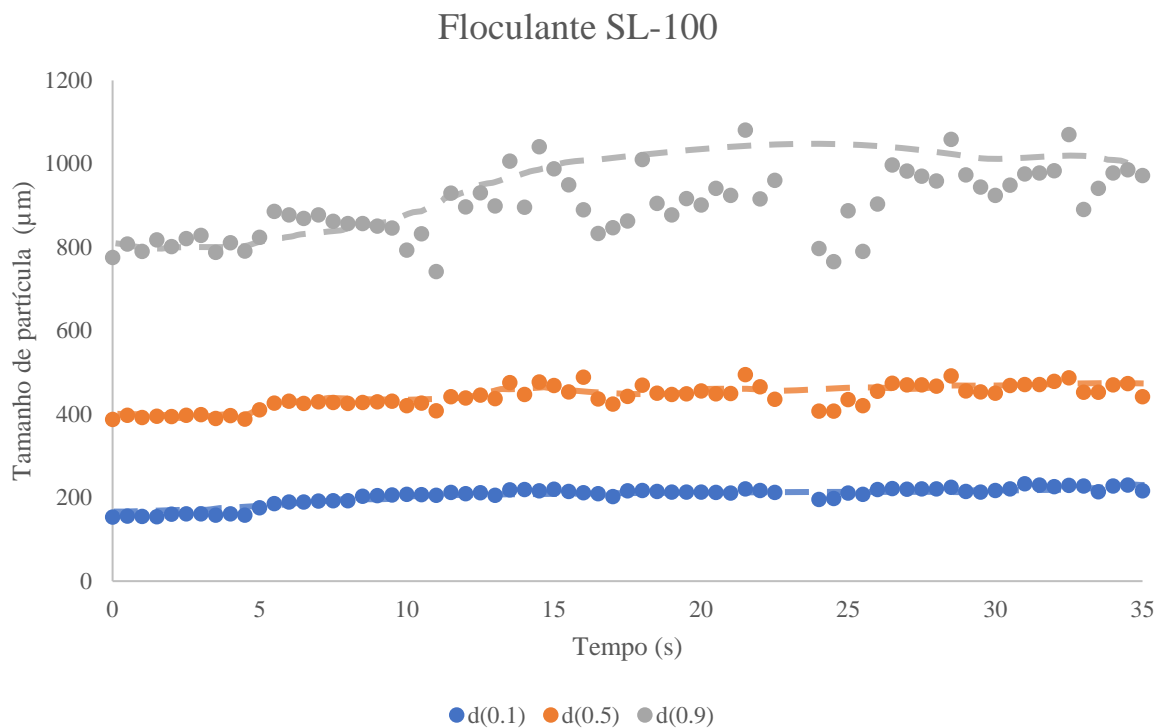


Figura 47 - Ensaio de floculação com o agente floculante SL-160.

Destes resultados, é possível aferir que os biopolímeros podem ser uma solução sustentável e eficaz para a remoção de MPs dos efluentes. A velocidade de rotação mais adequada para a agregação das partículas que demonstrou ser mais eficaz foi 500 rpm e que o aumento da concentração do floculante em nada ajuda ao processo de floculação. Resultados semelhantes tinham sido reportados na literatura (Magalhães et al., 2020).

Podem ser esperados efeitos diferentes dependendo da composição das partículas em suspensão. No caso do PE este apresenta uma carga superficial altamente negativa, em meio aquoso e a um valor de pH neutro ou ligeiramente alcalino. (Simões et al., 2021).

Inicialmente seria de esperar que o floculante SL-100 fosse mais eficaz relativamente ao 48B, uma vez que este polímero é hidrofobicamente modificado, além de possuir carga positiva. Esta modificação proporciona que o polímero apenas interaja com o PE, pois este também é hidrofóbico. Pelo que podemos observar, o mesmo não se verificou, sendo o polímero 48B se revelou com maior potencial para incrementar o tamanho dos flocos, o que pode ser devido possivelmente a uma carga superficial superior, não tendo sido, no entanto, medido o

valor de potencial zeta para os floculantes. Contudo, estes resultados não podem ser totalmente conclusivos, já que só foi testada uma condição de operação.

Os ensaios acima demonstram o potencial de biopolímeros derivados de celulose como agentes floculantes para remoção de MPs de meios aquosos. É evidente que os floculantes utilizados podem interagir eficientemente com micropartículas PE e formar flocos de maiores dimensões, que podem ser facilmente removidos. Além disso, demonstrou-se que a concentração de floculantes é crucial para obter uma boa floculação. O excesso de floculante pode não apresentar alterações ou inclusive ser prejudicial para o processo de floculação, tornando a adsorção floculante nas partículas mais difícil (Magalhães et al., 2020). Outro fator que provou ser uma dificuldade para a formação de flocos foi a baixa densidade do PE, mas pode eventualmente ser um fator favorável para a remoção dos MPs por flotação.

De acordo com os estudos acima descritos, o mecanismo de floculação/coagulação envolve interações eletrostáticas entre espécies com carga oposta. Para além das interações eletrostáticas, espera-se também que os efeitos hidrofóbicos contribuam para o fenómeno da agregação nos meios aquosos, podendo estes dois fenómenos ser tidos em conta no design de novos biofloculantes para remoção de MPs.

5. Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como objetivo principal a avaliação da existência de MPs em efluentes da indústria têxtil e de uma ETAR municipal, e sua caracterização, a caracterização de plásticos modelo, e por fim testar o potencial do uso de biofloculantes para remoção de MPs dos efluentes.

As análises de LDS efetuadas aos efluentes demonstraram que existe uma grande variedade de dimensões de partículas nos mesmos. No efluente têxtil verifica-se uma descida acentuada da mediana do tamanho das partículas, mostrando que o tratamento dos efluentes está a gerar partículas de dimensões mais pequenas que as iniciais. Do mesmo modo, o efluente da ETAR municipal mostrou uma redução de dimensão das partículas entre a entrada e a saída. No entanto, a observação dos MPs extraídos revelou a presença de algumas partículas de dimensões elevadas, por uma possível formação de agregados poliméricos ao longo do tratamento. O tratamento aplicado pela ETAR municipal provou ser mais eficiente que o tratamento da indústria têxtil, removendo uma maior quantidade de MPs entre a entrada e saída do efluente. Através da análise de microscopia de fluorescência, assim como a análise FTIR-ATR foi possível determinar a presença de partículas de PET em ambos os efluentes, e ainda poliamida no efluente da indústria têxtil. O facto do PET ser encontrado em ambos os efluentes terá que ver com o facto de o PET ser um dos plásticos mais utilizados a nível mundial para produção de embalagens e roupas.

Da análise efetuada aos plásticos padrão, pode verificar-se que o seu potencial zeta varia com a variação do pH das suspensões, tornando-se mais negativo com o aumento do valor de pH. Foi ainda verificada uma ligeira diminuição dos valores de potencial zeta para pHs mais elevados devido à presença de sais no sistema, provenientes dos reagentes usados para acerto dos valores de pH. Através da análise termogravimétrica foi possível perceber que os plásticos padrão usados neste trabalho não são totalmente puros, podendo conter alguns aditivos e/ou produtos de degradação que justificam as variações de potencial zeta, que não seriam esperadas em alguns dos polímeros estudados, como é o caso do PE, já que apenas apresenta ligações simples C-C e ligações C-H, não apresentando na sua estrutura grupos que sejam passíveis de sofrer hidrolises e/ou formar grupos carregados. Uma possível explicação para a formação de grupos que conferem carga às partículas de MPs de PE poderá ser alguma oxidação induzida por temperatura, na presença de oxigénio, durante o processo de síntese ou durante o seu processamento. Esta parte do estudo não foi totalmente finalizada, sendo uma sugestão de

trabalho futuro importante. A ressonância magnética nuclear realizada ao PET e à garrafa de PET demonstraram que existe uma degradação térmica no processo de injeção a sopro para a produção de garrafas. Ainda foi possível concluir que a pH elevados existe a formação de um ácido carboxílico, proveniente da hidrólise do PET leva ao aparecimento de um novo pico nos espectros de ^{13}C RMN a elevado desvio químico.

Finalmente, os testes de floculação indicam que os biopolímeros derivados da celulose representam uma alternativa com elevado potencial como agentes floculantes para a remoção de MPs. A interação entre as partículas de PE e os floculantes utilizados formaram flocos de dimensões consideráveis, que podem posteriormente ser facilmente removidos por sistemas de filtração e/ou flotação, dependendo da densidade dos flocos formados. Para além disso, foi demonstrado que a concentração de floculantes é crucial para obter uma boa floculação, tal como a velocidade de agitação do sistema.

Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar análises TGA aos MPs retidos dos efluentes de forma a ter uma perspetiva global dos MPs presentes após extração;
- Realizar FTIR-ATR para todos os valores de pH analisados no estudo de potencial zeta, de forma a verificar se existe alguma a evolução nos espetros;
- Estudar mais em detalhe quais os possíveis aditivos que provocam as diferenças significativas na carga superficial dos plásticos com a variação de pH;
- Utilizar outros plásticos para além do PE para os ensaios de floculação, bem como outros floculantes derivados da celulose para verificar que propriedades destes floculantes são as mais adequadas para a remoção de MPs;
- Testar as formas de remoção dos MPs após floculação e a sua eficácia, tal como a viabilidade de *scale-up* para uma estação de tratamento de efluentes.
- Estudo do mecanismo e dos grupos funcionais que conferem carga aos microplásticos de PE.

Bibliografia

- 13C NMR Chemical Shifts [WWW Document], 2022. URL <https://www.cpp.edu/search.shtml?q=13C%20NMR%20Chemical%20Shifts#gsc.tab=0&gsc.q=13C%20NMR%20Chemical%20Shifts&gsc.page=1> (Visitado em 9.18.22).
- Ahmed, R., Hamid, A.K., Krebsbach, S.A., He, J., Wang, D., 2022. Critical review of microplastics removal from the environment. *Chemosphere* 293, 133557. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133557>
- Antunes, J., Frias, J., Sobral, P., 2018. Microplastics on the Portuguese coast. *Mar. Pollut. Bull.* 131, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.025>
- ASTM International - Standards Worldwide [WWW Document], 2020. URL https://web.archive.org/web/20201125105205/http://www.astm.org/SNEWS/SO_2008/wilhelm_so08.html (Visitado em 8.2.22).
- Avolio, R., Spina, F., Gentile, G., Cocca, M., Avella, M., Carfagna, C., Tealdo, G., Errico, M.E., 2019. Recycling Polyethylene-Rich Plastic Waste from Landfill Reclamation: Toward an Enhanced Landfill-Mining Approach. *Polymers* 11, 208. <https://doi.org/10.3390/polym11020208>
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364, 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Bayo, J., Olmos, S., López-Castellanos, J., 2021. Assessment of Microplastics in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Tertiary Treatment: Removal Efficiencies and Loading per Day into the Environment. *Water* 13, 1339. <https://doi.org/10.3390/w13101339>
- Beljanski, A., Cole, C., Fuxa, F., Setiawan, E., Singh, H., 2016. Efficiency and Effectiveness of a Low-Cost, Self-Cleaning Microplastic Filtering System for Wastewater Treatment Plants 8.
- Bene, P., Paulenovd, M., 1973. Surface charge and adsorption properties of polyethylene in aqueous solutions of inorganic electrolytes 6. <https://doi.org/10.1007/BF01499104>

- Boucher, J., Friot, D., 2017. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. IUCN International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>
- Braun, H., 1983. Particle Size and Solubility of Disperse Dyes. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* 13, 62–72. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1983.tb03728.x>
- Bridle, H., Jacobsson, K., Schultz, A.C., 2014. Sample Processing, in: *Waterborne Pathogens*. Elsevier, pp. 67–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59543-0.00004-9>
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci.* 45, 5. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Caddeo, S., Baino, F., Ferreira, A.M., Sartori, S., Novajra, G., Ciardelli, G., Vitale-Brovarone, C., 2014. Collagen/Polyurethane-Coated Bioactive Glass: Early Achievements towards the Modelling of Healthy and Osteoporotic Bone. *Key Eng. Mater.* 631, 184–189. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.631.184>
- Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- CEW, 2018. Everything you Need to Know About The World’s Most Useful Plastic (PET and Polyester). Cust. Eng. Wheels Inc CEW. URL <https://www.cewheelsinc.com/everything-need-know-worlds-useful-plastic-pet-polyester/> (Visitado em 9.11.22).
- Chen, Y., Wen, D., Pei, J., Fei, Y., Ouyang, D., Zhang, H., Luo, Y., 2020. Identification and quantification of microplastics using Fourier-transform infrared spectroscopy: Current status and future prospects. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 18, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.05.004>
- Costa, C.Q.V., 2021. Fluorescence sensing of microplastics on surfaces. *Environ. Chem. Lett.* 19, 6. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01136-0>
- Crawford, C.B., Quinn, B., 2017. Physiochemical properties and degradation, in: *Microplastic Pollutants*. Elsevier, pp. 57–100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9>

- Cruz, P.P.R., Silva, L.C., Fiuza-Jr, R.A., Polli, H., 2021. Thermal dehydrochlorination of pure PVC polymer: Part I—thermal degradation kinetics by thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 138, 50598. <https://doi.org/10.1002/app.50598>
- Čurlin, M., Pušić, T., Vojnović, B., Dimitrov, N., 2021. Particle Characterization of Washing Process Effluents by Laser Diffraction Technique. *Materials* 14, 7781. <https://doi.org/10.3390/ma14247781>
- De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M., Avella, M., 2019. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Sci. Rep.* 9, 6633. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43023-x>
- Delgado-Pinar, E., Costa, A.L., Gonçalves, I.S., Pineiro, M., Pillinger, M., Seixas de Melo, J.S., 2021. Tuning the Behavior of a Hydrotalcite-Supported Sulfonated Bithiophene from Aggregation-Caused Quenching to Efficient Monomer Luminescence. *J. Phys. Chem. C* 125, 8294–8303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00240>
- Duis, K., Coors, A., 2016. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environ. Sci. Eur.* 28, 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>
- El-Saftawy, A.A., Elfalaky, A., Ragheb, M.S., Zakhary, S.G., 2014. Electron beam induced surface modifications of PET film. *Radiat. Phys. Chem.* 102, 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.04.025>
- Essel, R., Engel, L., Carus, M., Ahrens, D.R.H., 2015. Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany 48.
- Fauzani, D., Notodarmojo, S., Handajani, M., Helmy, Q., Kardiansyah, T., 2021. Cellulose in natural flocculant applications: A review. *J. Phys. Conf. Ser.* 2047, 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2047/1/012030>
- Grenda, K., Arnold, J., Gamelas, J.A.F., Rasteiro, M.G., 2017. Environmentally friendly cellulose-based polyelectrolytes in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 76, 1490–1499. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.299>

- Hackley, V.A., Lum, L.-S., Gintautas, V., Ferraris, C., 2004. Particle size analysis by laser diffraction spectrometry: application to cementitious powders. Gaithersburg, MD, USA: US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology.
- Han, Z., Wang, Yao, Wang, J., Wang, S., Zhuang, H., Liu, J., Huang, L., Wang, Yanxin, Wang, W., Belfiore, L.A., Tang, J., 2018. Preparation of Hybrid Nanoparticle Nucleating Agents and Their Effects on the Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate) 11, 12. <https://doi.org/10.3390/ma11040587>
- Hann, S., Sherrington, C., Jamieson, O., Hickman, M., Kershaw, P., Bapasola, A., Cole, G., 2018. Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products Final Report 335.
- Heitner, H.I., 2004. Flocculating Agents, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0612150308050920.a01.pub2>
- Jung, M.R., Horgen, F.D., Orski, S.V., Rodriguez C., V., Beers, K.L., Balazs, G.H., Jones, T.T., Work, T.M., Brignac, K.C., Royer, S.-J., Hyrenbach, K.D., Jensen, B.A., Lynch, J.M., 2018. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 127, 704–716. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>
- Kärkkäinen, N., Sillanpää, M., 2021. Quantification of different microplastic fibres discharged from textiles in machine wash and tumble drying. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 16253–16263. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11988-2>
- Lapointe, M., Farner, J.M., Hernandez, L.M., Tufenkji, N., 2020. Understanding and Improving Microplastic Removal during Water Treatment: Impact of Coagulation and Flocculation. *Environ. Sci. Technol.* 54, 8719–8727. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00712>
- Lebreton, L., Egger, M., Slat, B., 2019. A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean. *Sci. Rep.* 9, 12922. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49413-5>

- Li, L., Xu, G., Yu, H., Xing, J., 2018. Dynamic membrane for micro-particle removal in wastewater treatment: Performance and influencing factors. *Sci. Total Environ.* 627, 332–340. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.239>
- Li, Q., Lin, T., Wang, X., 2012. Effects of ultrasonic treatment on wool fibre and fabric properties. *J. Text. Inst.* 103, 662–668. <https://doi.org/10.1080/00405000.2011.597569>
- Llamas, S., Guzmán, E., Ortega, F., Baghdadli, N., Cazeneuve, C., Rubio, R.G., Luengo, G.S., 2015. Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge. *Adv. Colloid Interface Sci.* 222, 461–487. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.007>
- Magalhães, S., Alves, L., Medronho, B., Romano, A., Rasteiro, M. da G., 2020. Microplastics in Ecosystems: From Current Trends to Bio-Based Removal Strategies. *Molecules* 25, 3954. <https://doi.org/10.3390/molecules25173954>
- Magalhães, S., Alves, L., Romano, A., Medronho, B., 2022. Extraction and Characterization of Microplastics from Portuguese Industrial Effluents 12.
- Malvern Panalytical | Analytical Instrumentation [WWW Document], 2015. URL <https://www.malvernpanalytical.com/en> (Visitado em 9.16.22).
- Manshoven, S., Smeets, A., Tenhunen-Lunkka, A., Mortensen, L., Malarciuc, C., 2022. Microplastic pollution from textile consumption in Europe, Eionet Report - ETC/CE 2022/1.
- Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut.* 218, 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>
- Ng, H.M., Saidi, N.M., Omar, F.S., Ramesh, K., Ramesh, S., Bashir, S., 2018. Thermogravimetric Analysis of Polymers: Thermogravimetric Analysis of Polymers, in: John Wiley & Sons, Inc. (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 1–29. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst667>

- Noritake, A., Hori, M., Shigematsu, M., Tanahashi, M., 2008. Recycling of Polyethylene Terephthalate Using High-pressure Steam Treatment. *Polym. J.* 40, 498–502. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2007237>
- Park, E.J., Park, B.C., Kim, Y.J., Canlier, A., Hwang, T.S., 2018. Elimination and Substitution Compete During Amination of Poly(vinyl chloride) with Ehtylenediamine: XPS Analysis and Approach of Active Site Index. *Macromol. Res.* 26, 913–923. <https://doi.org/10.1007/s13233-018-6123-z>
- Peez, N., Janiska, M.-C., Imhof, W., 2019. The first application of quantitative ¹H NMR spectroscopy as a simple and fast method of identification and quantification of microplastic particles (PE, PET, and PS). *Anal. Bioanal. Chem.* 411, 823–833. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1510-z>
- PerkinElmer, 2014. *Polymer Recycling Compendium 54*.
- PET Plastic (Polyethylene Terephthalate): Uses, Properties & Structure [WWW Document], 2022. URL <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic> (Visitado em 7.16.22).
- Pétiaud, R., Waton, H., Pham, Q.-T., 1992. A ¹H and ¹³C n.m.r. study of the products from direct polyesterification of ethylene glycol and terephthalic acid. *Polymer* 33, 3155–3161. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90228-O](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90228-O)
- Pirc, U., Vidmar, M., Mozer, A., Kržan, A., 2016. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 22206–22211. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7703-0>
- Polyethylene (PE) Plastic: Properties, Uses & Application [WWW Document], 2022. URL <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> (Visitado em 7.15.22).
- Polyvinyl Chloride (PVC) Plastic: Uses, Properties, Benefits & Toxicity [WWW Document], 2022. URL <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic> (Visitado em 7.16.22).

- Prata, J.C., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends Anal. Chem.* 110, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- Quartinello, F., Vajnhandl, S., Volmajer Valh, J., Farmer, T.J., Vončina, B., Lobnik, A., Herrero Acero, E., Pellis, A., Guebitz, G.M., 2017. Synergistic chemo-enzymatic hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) from textile waste. *Microb. Biotechnol.* 10, 1376–1383. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12734>
- Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senathirajah, K., Subashchandrabose, S.R., Evans, G., Thavamani, P., 2018. Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants: implications to environmental health. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17, 637–653. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9480-3>
- Sajjad, M., Huang, Q., Khan, S., Khan, M.A., Liu, Y., Wang, J., Lian, F., Wang, Q., Guo, G., 2022. Microplastics in the soil environment: A critical review. *Environ. Technol. Innov.* 27, 102408. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102408>
- Sancataldo, G., Avellone, G., Vetri, V., 2020. Nile Red lifetime reveals microplastic identity. *Environ. Sci. Process. Impacts* 22, 2266–2275. <https://doi.org/10.1039/D0EM00348D>
- Sancataldo, G., Ferrara, V., Bonomo, F.P., Chillura Martino, D.F., Licciardi, M., Pignataro, B.G., Vetri, V., 2021. Identification of microplastics using 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene solvatochromic fluorescence. *Microsc. Res. Tech.* 84, 2820–2831. <https://doi.org/10.1002/jemt.23841>
- Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H.-U., Fürst, P., 2018. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res.* 129, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>
- Senathirajah, K., Attwood, S., Bhagwat, G., Carbery, M., Wilson, S., Palanisami, T., 2021. Estimation of the mass of microplastics ingested – A pivotal first step towards human health risk assessment. *J. Hazard. Mater.* 404, 124004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124004>

- Simões, A.M., Venâncio, C., Alves, L., Antunes, F.E., Lopes, I., 2021. Hydrophobic modifications of hydroxyethyl cellulose polymers: Their influence on the acute toxicity to aquatic biota. *J. Hazard. Mater.* 409, 124966. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124966>
- Sirviö, J., Honka, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., Hormi, O., 2011. Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent. *Carbohydr. Polym.* 86, 266–270. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.046>
- Smith, B., 2022. The Infrared Spectra of Polymers, VII: Polymers with Carbonyl (C=O) Bonds. URL <https://www.spectroscopyonline.com/view/the-infrared-spectra-of-polymers-iii-hydrocarbon-polymers> (Visitado em 8.27.22).
- Suebsaeng, T., Wilkie, C.A., Burger, V.T., Carter, J., Brown, C.E., 1984. Solid products from thermal decomposition of polyethylene terephthalate: Investigation by CP/MAS ¹³C-NMR and fourier transform-IR spectroscopy. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22, 945–957. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220405>
- Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.-J., 2019. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Res.* 152, 21–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>
- Sun, X., Ma, X., Leng, L., Fang, Y., 2022. Optical Properties of the Suwannee River Fulvic Acid Complexation with Thorium Using 3D Fluorescence Spectroscopy. *Spectroscopy*, August 2022 36, 26–33.
- Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J.-P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., Vahala, R., 2015. Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Sci. Technol.* 72, 1495–1504. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>
- Tang, N., Liu, X., Xing, W., 2020. Microplastics in wastewater treatment plants of Wuhan, Central China: Abundance, removal, and potential source in household wastewater. *Sci. Total Environ.* 745, 141026. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141026>

- Tang, W., Song, L., Zhang, S., Li, H., Sun, J., Gu, X., 2017. Preparation of thiourea-intercalated kaolinite and its influence on thermostability and flammability of polypropylene composite. *J. Mater. Sci.* 52, 208–217. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0323-8>
- Textiles, 2022. . Myron L® Co. URL <https://www.myronl.com/product-applications/textiles/> (Visitado em 7.28.22).
- The 7 Different Types of Plastic [WWW Document], 2021. . Plast. Change. URL <https://www.plasticsforchange.org/blog/different-types-of-plastic> (Visitado em 7.15.22).
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* 304, 838–838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Tirkey, A., Upadhyay, L.S.B., 2021. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Mar. Pollut. Bull.* 170, 112604. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112604>
- Usman, S., Abdull Razis, A.F., Shaari, K., Amal, M.N.A., Saad, M.Z., Mat Isa, N., Nazarudin, M.F., Zulkifli, S.Z., Sutra, J., Ibrahim, M.A., 2020. Microplastics Pollution as an Invisible Potential Threat to Food Safety and Security, Policy Challenges and the Way Forward. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 9591. <https://doi.org/10.3390/ijerph17249591>
- Vuoti, S., Narasimha, K., Reinikainen, K., 2018. Green wastewater treatment flocculants and fixatives prepared from cellulose using high-consistency processing and deep eutectic solvents. *J. Water Process Eng.* 26, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.003>
- Wei, S., Luo, H., Zou, J., Chen, J., Pan, X., Rousseau, D.P.L., Li, J., 2020. Characteristics and removal of microplastics in rural domestic wastewater treatment facilities of China. *Sci. Total Environ.* 739, 139935. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139935>
- Yusof, M.A., Rahman, N.H.N., Sulaiman, S.Z., Sofian, A.H., Desa, M.S.Z.M., Izirwan, I., 2018. Development of low density polyethylene/graphene nanoplatelets with enhanced thermal properties, in: 2018 IEEE 9th International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMIMT). Presented at the 2018 IEEE 9th

International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMIMT), IEEE, Cape town, South Africa, pp. 6–9.
<https://doi.org/10.1109/ICMIMT.2018.8340411>

Zhang, Z., Chen, Y., 2020. Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. *Chem. Eng. J.* 382, 122955.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122955>

Ziajahromi, S., Neale, P.A., Leusch, F.D.L., 2016. Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water Sci. Technol.* 74, 2253–2269.
<https://doi.org/10.2166/wst.2016.414>

Anexos

Anexo A

Exemplo de cálculo dos valores da massa volúmica e % sólidos para os efluentes têxtil e de ETAR municipal.

Para o cálculo da massa volúmica do efluente foi utilizado um volume de 25mL de efluente.

$$\rho = \frac{m_{\text{efluente no copo}} - m_{\text{copo}}}{V} \Leftrightarrow \rho = \frac{48.9418 - 24.1046}{25} \Leftrightarrow \rho = 0.9935 \text{ g cm}^{-3}$$

O extrato seco foi utilizado para calcular a percentagem de sólidos na amostra através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{m_{\text{seca}} - m_{\text{copo}}}{m_{\text{efluente no copo}} - m_{\text{copo}}} \times 100 \Leftrightarrow$$

$$\% \text{ sólidos} = \frac{22.5298 - 22.5103}{26.754 - 22.5103} \times 100 \Leftrightarrow \% \text{ sólidos} = 0.4595$$

Anexo B

Neste anexo é possível verificar os ensaios LDS realizados aos efluentes têxtil e ETAR municipal com diferentes parâmetros. As Figuras 48 e 49 apresentam os resultados obtidos para a análise de dimensão de partículas para o efluente têxtil.

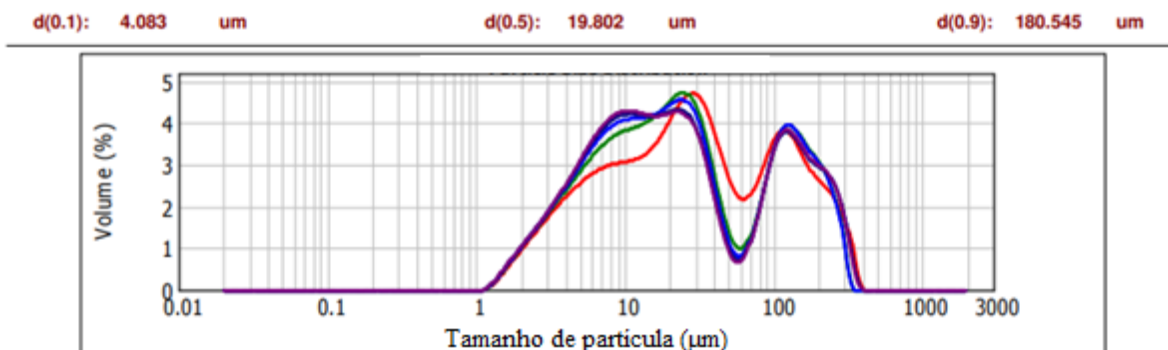


Figura 48 - Análise LDS do efluente de entrada têxtil com 2500 rpm.

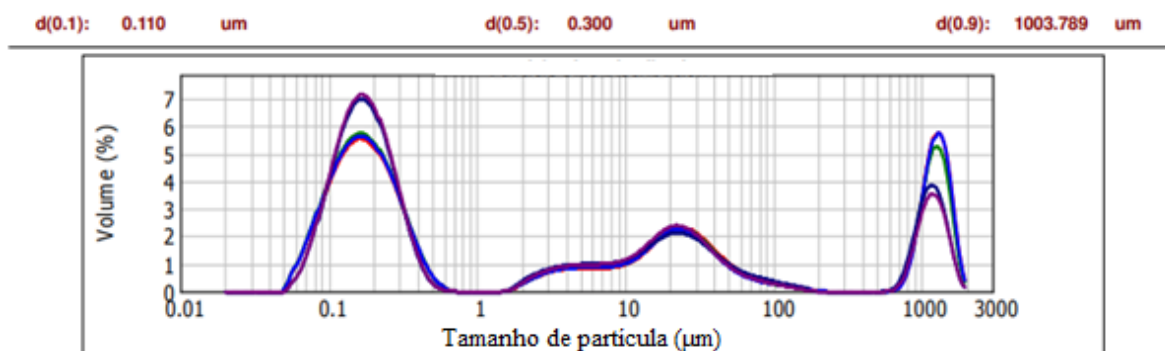


Figura 49 - Análise LDS do efluente de saída têxtil com 2500 rpm.

As Figuras 50 e 51 apresentam os resultados obtidos para a análise de dimensão de partículas para o efluente da ETAR municipal.

d(0.1): 13.698 um d(0.5): 70.951 um d(0.9): 254.765 um

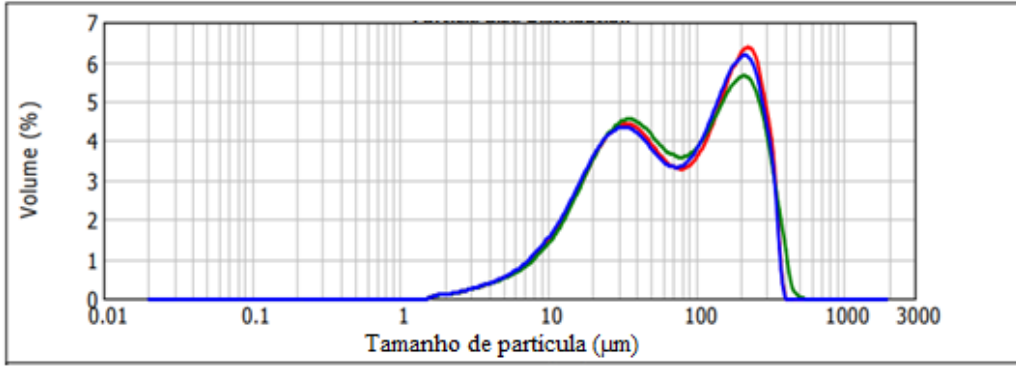


Figura 50 - Análise LDS do efluente de entrada da ETAR municipal com 2500 rpm.

d(0.1): 33.381 um d(0.5): 131.280 um d(0.9): 286.517 um

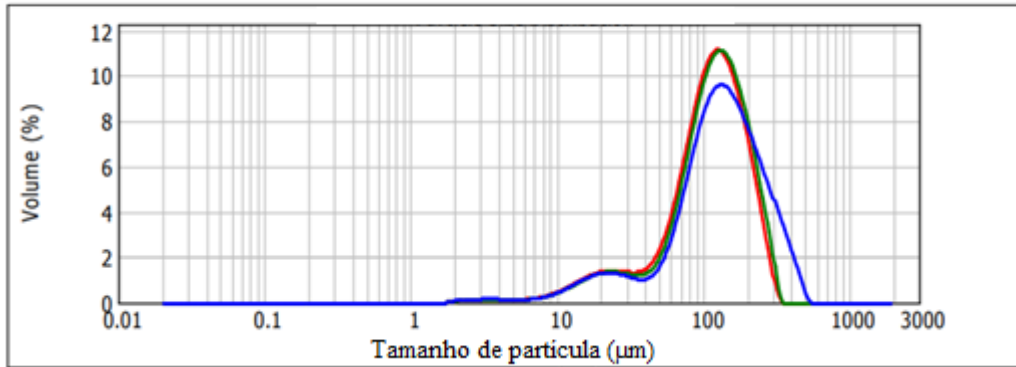


Figura 51 - Análise LDS do efluente de saída da ETAR municipal com 2500 rpm.

Anexo C

Os espectros da literatura para FTIR-ATR dos polímeros analisados são apresentados pelas Figuras 52, 53, 54, 55 e 56 para o PE, PP, PVC, PET e PU respectivamente.

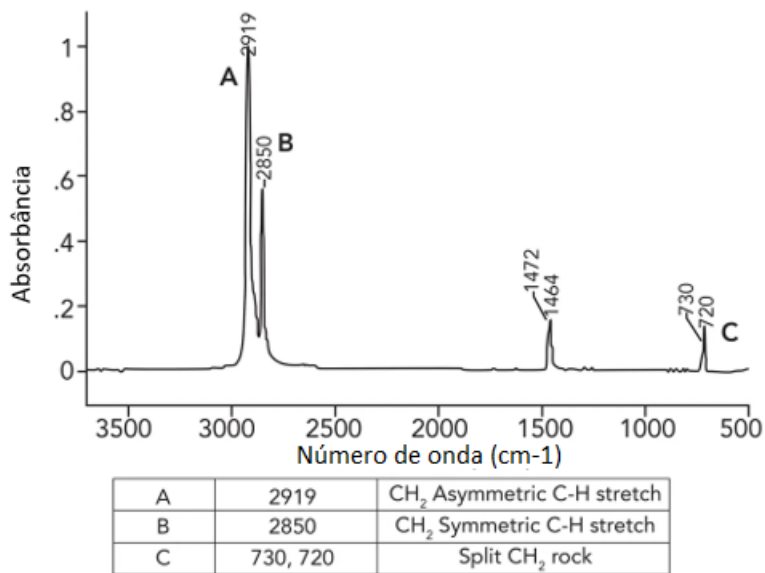


Figura 52 - Espectro da literatura para o PE. Adaptado de X. Sun et al., (2022)

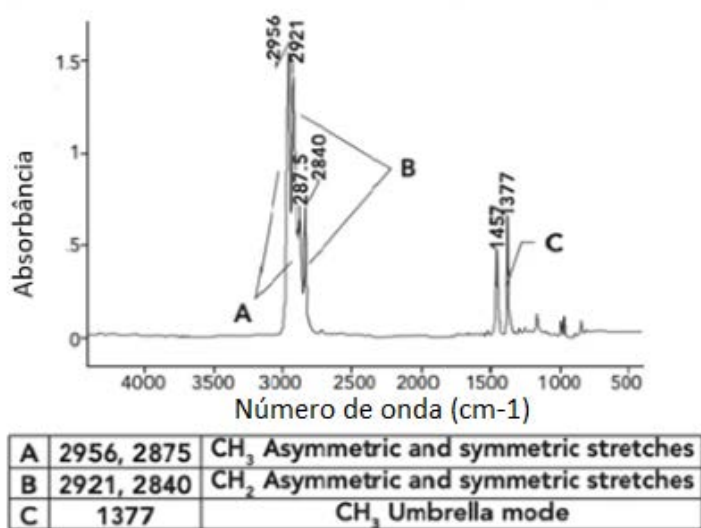
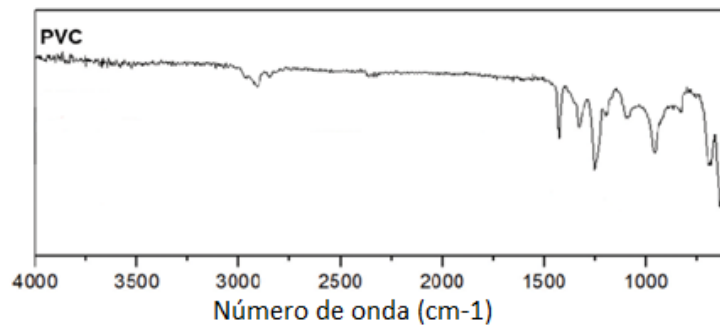


Figura 53 - Espectro da literatura para o PP. Adaptado de Smith, (2022)



2973	Stretching C-H of CHCl
2912	Stretching C-H of CH ₂
1428	Deformation (Wagg), CH ₂
1330 and 1252	Deformation, C-H of CHCl
1097	Stretching, C-C
960	Rocking, CH ₂
689, 636, and 618	Stretching, C-Cl

Figura 54 - Espectro da literatura para o PVC. Adaptado de Park et al., (2018)

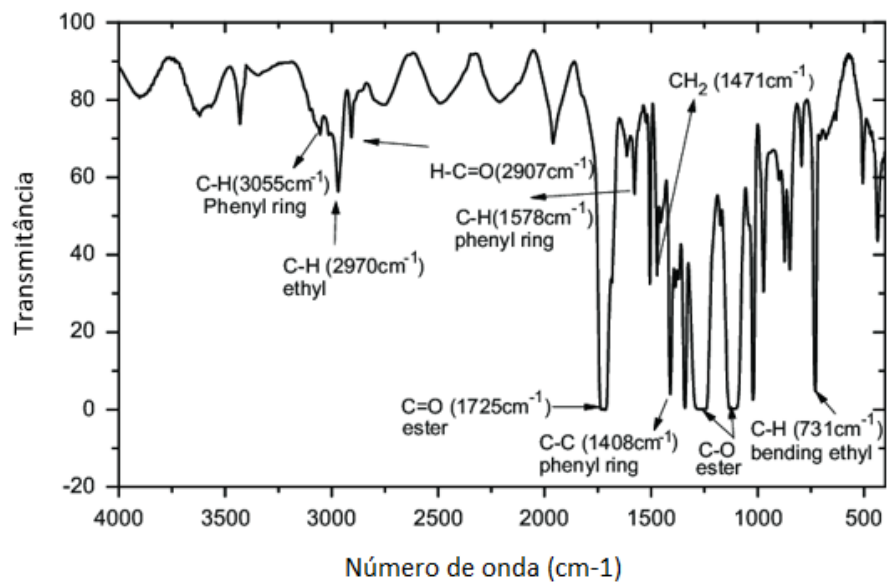


Figura 55 - Espectro da literatura para o PET. Adaptado de El-Saftawy et al., (2014).

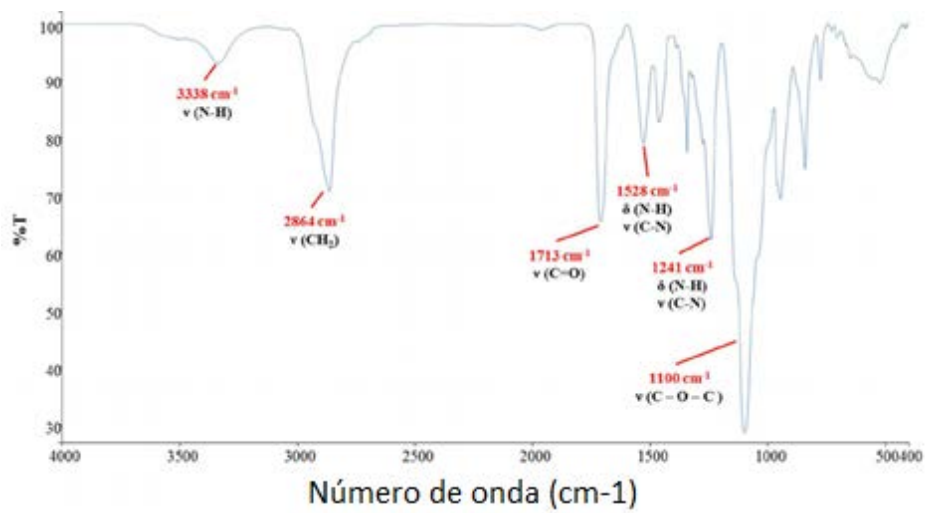


Figura 56 - Espectro da literatura para o PU. Adaptado de Caddeo et al., (2014).

Anexo D

Pelas Figuras 57, 58, 59 e 60 é possível observar a literatura para as análises TGA para os polímeros analisados são apresentados para o PE, PP, PET e PVC respectivamente.

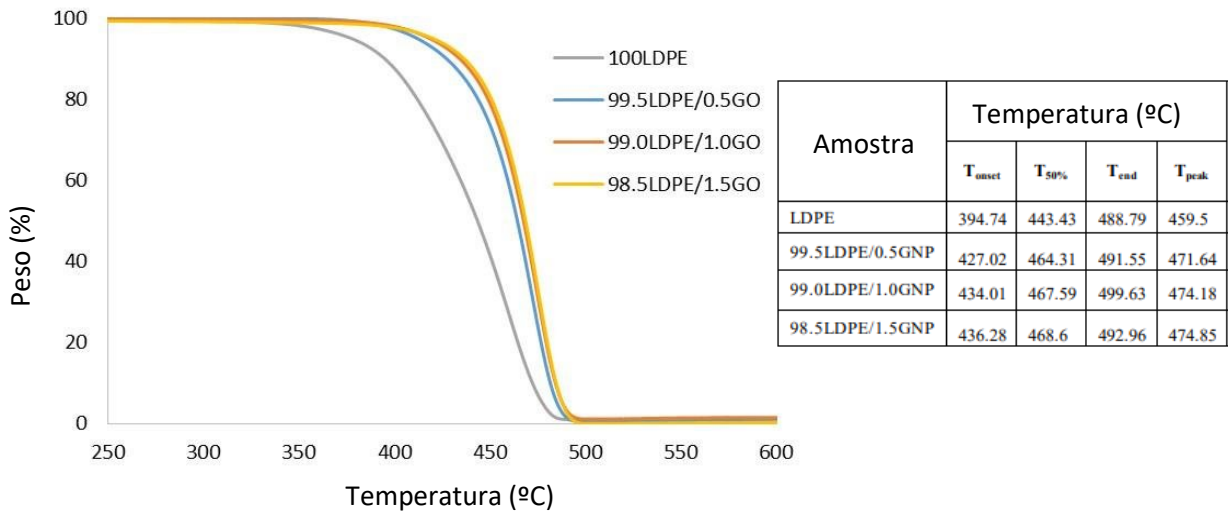


Figura 57 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de Yusof et al., (2018).

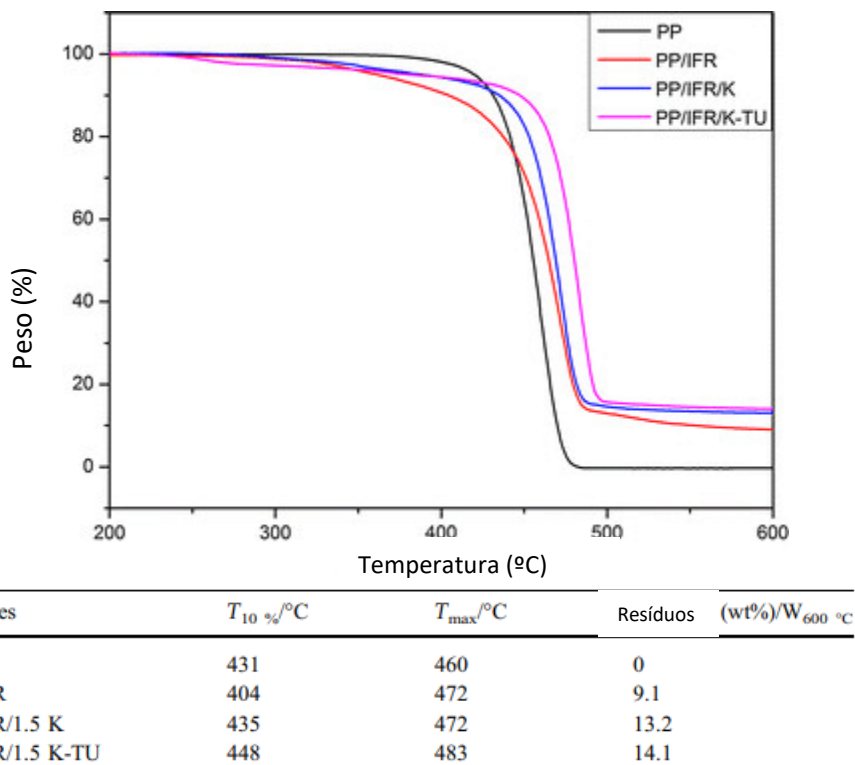
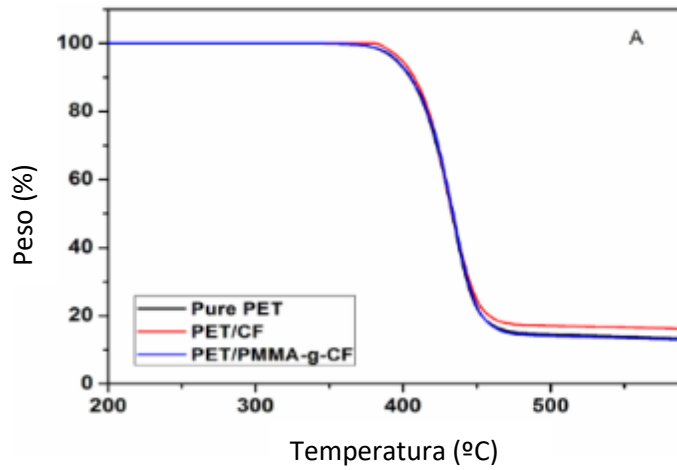


Figura 58 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de W. Tang et al., (2017).



Amostra	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{max\%}$ (°C)
pure PET	405	431
PET/CF	408	433
PET/PMMA-g-CF	406	435

Figura 59 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de Han et al., (2018).

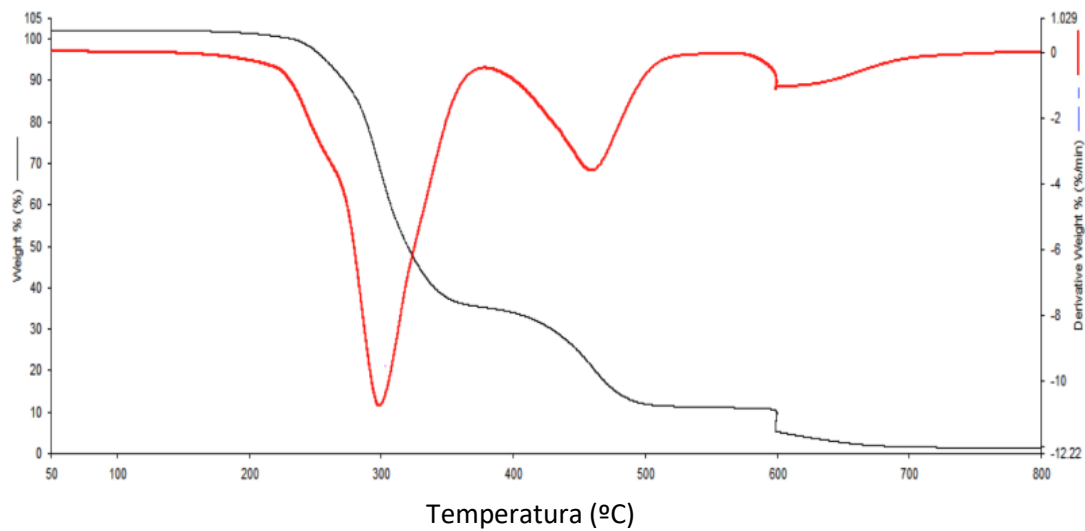


Figura 60 - Análise da literatura TGA para o PE. Adaptado de *Polymer Recycling Compendium*, (2014).