

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico - CDTec
Curso de Engenharia de Materiais

Trabalho de Conclusão de Curso



**Estudo da presença de micropartículas de plástico na Lagoa dos Patos, no
Município de Pelotas, RS**

Pedro Henrique Santaliestra e Silva

Pelotas, 2019

Pedro Henrique Santaliestra e Silva

**Estudo da presença de micropartículas de plástico na Lagoa dos Patos, no
Município de Pelotas, RS**

Trabalho acadêmico apresentado ao
Curso de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Pelotas, como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof^a. Dra^a. Fabiula Danielli Bastos de Sousa

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas Catalogação na Publicação

S586e Silva, Pedro Henrique Santiestra e

Estudo da presença de micropartículas de plástico na
Lagoa dos Patos, no município de Pelotas, RS / Pedro
Henrique Santiestra e Silva ; Fabiula Danielli Bastos de
Sousa, orientadora. — Pelotas, 2019.

44 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em
Engenharia de Materiais) — Centro de Desenvolvimento
Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Microplástico. 2. Lagoa dos Patos. 3. FTIR. 4. Descarte
de plástico. I. Sousa, Fabiula Danielli Bastos de, orient. II.
Título.

CDD : 620.11063

Pedro Henrique Santaliestra e Silva

**Estudo da presença de micropartículas de plástico na Lagoa dos Patos, no
Município de Pelotas, RS**

**Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de
Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.**

Data da Defesa: 09 de julho de 2019

Banca examinadora:

**Prof^a. Dr^a. Fabiula Danielli Bastos de Sousa (Orientador).
Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do
ABC**

**Prof. Dr. Robson Andreazza
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

**Prof^a. Dr^a. Andréa Souza Castro
Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul.**

Agradecimentos

Aos meus pais, que foram, literalmente, os primeiros professores que eu tive na vida e com quem aprendi e continuo aprendendo até hoje as mais valiosas lições, sem o apoio e ajuda deles não teria chegado aonde estou.

Aos meus professores do curso de Engenharia de Materiais, que, durante esses nove anos de graduação, me mostraram e despertaram em mim o fascínio pela área.

A minha orientadora e professora, Fabiula, que me incentivou e que muito me ajudou nesta reta final da graduação, dando uma nova perspectiva a função do engenheiro de materiais.

Ao professor Robson, que me acolheu em meu estágio e me ensinou muito a respeito de poluentes em águas.

Aos meus amigos, que estiveram presentes e foram de grande ajuda nas coletas de amostras no Laranjal, passando frio por contas das fortes rajadas de vento.

A Ana, secretária do curso, que sempre me atendeu e sanou minhas dúvidas com a maior disposição.

E por último (e quem me conhece sabe que sempre deixo “o mais especial” pro final), minha namorada, Ariane, sempre me ajudando e presente em todas as etapas da minha vida nos últimos dois anos.

Muito Obrigado.

Resumo

SILVA, P.H. Santaliestra. **Estudo da presença de micropartículas de plástico na Lagoa dos Patos, no Município de Pelotas, RS.** 2019. 43f Trabalho de conclusão de curso, curso de Bacharelado em Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, RS, Brasil.

A presença de micropartículas de plástico está cada vez mais comum em corpos d'água. Essas partículas são provenientes de produtos consumidos diariamente pela sociedade há pelo menos 50 anos e do desgaste e degradação de resíduos plásticos descartados de modo errado. Grande parte dessas partículas acaba encontrando os oceanos e é ingerida por animais marinhos, causando-lhes morte prematura e ainda podendo se acumular na cadeia alimentar, uma vez que nenhum animal é capaz de digerir materiais poliméricos sintéticos. É de extrema importância detectar a contaminação antes que os danos ao ecossistema local sejam irreversíveis. Este trabalho tem como objetivo verificar a presença dessas partículas na Lagoa dos Patos, através de procedimentos de baixo custo para filtrar água do local para reter partículas e, posteriormente, ter sua composição analisada usando o espectroscópio de infravermelho com transformada em Fourier (FTIR). A partir da coleta das amostras, observou-se a presença de partículas nos filtros que foram tanto submetidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) quanto ao FTIR e, depois, foi realizado o método de oxidação de matéria orgânica de origem natural e separação por densidade, no qual verificou a presença de várias partículas. O procedimento de coleta das amostras e o método de oxidação e separação foram modificados dentro do possível devido as limitações e imprevistos que surgiram durante a realização do trabalho. Os resultados obtidos revelam que em 400L de água filtrados foram encontrados aproximadamente 0,0846g de micropartículas de plástico, mostrando que é possível que a lagoa em questão já esteja contaminada. A análise FTIR mostrou uma partícula de polietileno de baixa densidade (PEBD), que se assemelha com a grande maioria, e uma fibra de politetrafluoretileno (PTFE).

Palavra-chave: Micropartículas de plástico; FTIR; Lagoa dos Patos; descarte de plástico.

Abstract

SILVA, P.H. Santaliestra. **A study of plastic microparticles at Lagoa dos Patos, in Pelotas, RS.** 2019. 43f Final Undergraduate essay, bachelor's degree in Materials Engineering. Federal University of Pelotas. Pelotas, RS, Brazil.

The presence of plastic microparticles is increasingly common in water bodies. These particles come from products consumed daily by the society for at least 50 years and the wear and degradation of plastic waste wrongly discarded. Most of these particles find its way to the oceans and are ingested by marine animals, causing them to die prematurely and can still accumulate in the food chain, since no animal is able to digest synthetic polymeric materials. It is extremely important to detect contamination before damages to the local ecosystem are irreversible. This work aims to verify the presence of these particles in Lagoa dos Patos, through low cost procedures to filter water from the place to retain particles and, later, to have its composition analyzed using the Fourier Transform Infrared Spectroscope (FTIR). From the collection of the samples, it was observed the presence of particles in the filters that were submitted to both the scanning electron microscope (SEM) and the FTIR, and then the organic matter oxidation method and separation by density, in which it found the presence of several particles. The sample collection procedure and the oxidation and separation method were modified as much as possible due to the limitations and unforeseen issues occurred during the work. The results show that in 400L of filtered water approximately 0.0846g of plastic microparticles were found, showing that it is possible that the pond in question is already contaminated. FTIR analysis showed a low density polyethylene (LDPE) particle, which resembles the vast majority, and a polytetrafluoroethylene fiber (PTFE).

Key-words: Microplastic; FTIR; Lagoa dos Patos, plastic discard.

Lista de Figuras

Figura 1	Localização da Lagoa dos Patos no estado do Rio Grande do Sul e mapa de Pelotas	15
Figura 2	Fluxograma ilustrando as etapas durante a execução do trabalho	17
Figura 3	Tampas adaptadas para a coleta de amostras	18
Figura 4	Filtros cortados para fixação nas tampas	19
Figura 5	Tampas com os filtros fixados com o auxílio de elásticos	19
Figura 6	Imagens de satélite com indicações em vermelho mostrando os locais de coleta de amostra	21
Figura 7	MEV, fabricante Jeol, modelo JSM – 6610LV, do CEME- SUL da FURG	21
Figura 8	Filtros FA secos em estufa, por 24 horas a 60°C	22
Figura 9	Filtros FF secos em estufa, por 24 horas a 60°C	22
Figura 10	Equipamento "Sputtering" de ouro e de carbono, do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk V	23
Figura 11	Espectrofotômetro, da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21	24
Figura 12	Filtros imersos em água destilada para remoção das partículas retidas	25
Figura 13	Vista superior dos filtros imersos em água destilada para remoção das partículas retidas	26
Figura 14	Todos os filtros secos para armazenagem, após 24 horas a 60°C	27
Figura 15	Béqueres A (filtros FA), B e C (filtros FF) contendo as partículas filtradas, após a secagem em estufa por 48 horas a 90°C	27
Figura 16	Detalhe do béquer A, contendo as partículas retidas nos filtros FA	28
Figura 17	Detalhes do béquer B, contendo as partículas retidas nos filtros FF	28
Figura 18	Detalhe do béquer C, contendo as partículas retidas nos filtros FF	29

Figura 19	Béquer contendo as partículas retidas nos filtros FA, antes da adição da solução de peróxido de hidrogênio 3% com a chapa elétrica desligada	30
Figura 20	Funis separadores	31
Figura 21	Micropartículas provenientes dos filtros FA	32
Figura 22	Micropartículas provenientes dos filtros FF	33
Figura 23	Filtro FA com micropartícula destacada pelo círculo vermelho	34
Figura 24	Filtro FA com micropartícula destacada pelo círculo vermelho	34
Figura 25	Filtro FA com fibra indicada pela seta vermelha	35
Figura 26	Filtro FF com micropartícula destacada pelo círculo vermelho	35
Figura 27	Gráfico obtido a partir da análise da partícula FA1, usando o espectroscópio FTIR	36
Figura 28	Gráfico obtido a partir da análise da partícula FA2, usando o espectroscópio FTIR	36
Figura 29	Gráfico obtido a partir da análise da partícula FA3, usando o espectroscópio FTIR	37
Figura 30	Gráfico obtido a partir da análise da partícula FF1, usando o espectroscópio FTIR	37
Figura 31	Imagen gerada pelo MEV de uma amostra retirada de um filtro FA.	38
Figura 32	Imagen gerada pelo MEV de uma amostra retirada de um filtro FA.	39
Figura 33	Imagen gerada pelo MEV de uma amostra retirada de um filtro FF.	39

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

%	Porcentagem
M	Molaridade
nm	Nanômetro
µm	Micrometro
mm	Milímetro
cm	Centímetro
m	Metro
km	Quilómetro
mg	Miligrama
g	Gramas
mL	Mililitro
L	Litro
kg	Quilograma
h	Horas
min	Minutos
°C	Graus Celsius
FF	Filtro de trama fechada
FA	Filtro de trama aberta
MEV	Microscópio de Varredura Eletrônica
FTIR	<i>Fourier-transform Infrared</i> (Infravermelho por transformada de Fourier)
UFPel	Universidade Federal de Pelotas
CDC-Bio	Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i> (Administração Oceânica e Atmosférica Nacional)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy (Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia)
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
CEME - SUL	Centro de Microscopia Eletrônica do Sul
PTFE	Politetrafluretileno
Fe	Ferro
S	Enxofre
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
Si	Silício

Sumário

1 Introdução	11
1.1 Alguns aspectos sobre o desenvolvimento dos plásticos	11
1.2 Microplástico	13
1.2.1 Origem primária	13
1.2.2 Origem secundária	14
1.3 Danos ambientais	14
1.4 Lagoa dos Patos	14
2 Objetivo	16
2.1 Objetivos gerais	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 Materiais e Método	17
3.1 Preparo dos galões e filtros	18
3.2 Coleta de amostras	19
3.3 Uso do microscópio eletrônico de Varredura	21
3.4 Uso do espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier	23
3.5 Método de separação e análise de microplástico em amostras	24
4 Analise dos resultados	32
4.1 Resultados do método de separação e análise de microplástico em amostras	32
4.2 Analise dos resultados obtidos utilizando o Espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier	33
4.3 Resultados da microscopia eletrônica de varredura	38
5 Conclusão	40
Referências	41

1 Introdução

A definição de polímero engloba uma vasta gama de materiais, desde plásticos naturais como também sintéticos, que apresentam as mais variadas formas e processos de produção. Geralmente, polímeros sintéticos são obtidos a partir da polimerização de monômeros provenientes de fontes não-renováveis, como o petróleo e o gás natural, com aditivos de vários componentes químicos (THOMPSON et al, 2009^a).

1.1 Alguns aspectos sobre o desenvolvimento dos Plásticos

Pode-se dizer que o contato do ser humano com plásticos se dá desde as civilizações mais antigas que usavam resinas para criar esferas de borracha para a prática de atividades esportivas, uso de colas e para vedar recipientes (HOSLER et al, 1999). O desenvolvimento de vários tipos de plásticos ocorreram no século XIX, em grande maioria de forma accidental e empírica, como por exemplo, a descoberta do processo de vulcanização, por Charles Goodyear; a criação do primeiro polímero semissintético, a nitrocelulose usando algodão e ácido nítrico, por Christian Schónbien, que a técnica foi completamente entendida pelo inglês Alexander Parker. Porém o primeiro polímero totalmente sintético foi obtido por Leo Beakeland, somente em 1912, usando fenol e formaldeído, conhecido por baquelite (derivação do nome de seu criador) (CANEVAROLO, 2010).

Em 1920, o alemão Hermann Staudinger propôs a teoria da macromolécula, que apresentava uma explicação para materiais constituídos de longas cadeias moleculares. Contudo, essa teoria só foi reconhecida em 1953, lhe conferindo o Prêmio Nobel de Química. No final da década de 1920, a empresa americana *DuPont* conseguiu produzir com sucesso poliésteres e poliamidas (CANEVAROLO, 2010).

Até a Segunda Guerra Mundial, o desenvolvimento de processos e de teorias relacionados aos polímeros foram se consolidando na indústria. Em 1950, o primeiro catalisador organometálico foi criado por Karl Ziegler permitindo a produção de polímeros *estereoregulares*. Uma das últimas descobertas a respeito da organização

estrutural do plástico foi feita pelo professor Pierre-Gilles de Gennes que descreveu o modo que cadeias poliméricas se movimentam, a Teoria da Reptação, lhe conferindo o Prêmio Nobel em Química em 1991. (CANEVAROLO, 2010).

A produção de plásticos em escala industrial é recente e seu uso se mostrou de grande vantagem para as mais diversas áreas permitindo embalagens mais leves e resistentes, economizando matéria-prima e combustível fóssil, produtos descartáveis diminuindo os casos de problemas envolvendo contaminação, principalmente na área da saúde e da indústria alimentícia (ANDRADY e NEAL, 2009), além de novos materiais que possibilitaram atividades que antes eram impossíveis. Logo, a descoberta de novas técnicas e de polímeros sintéticos ajudou o desenvolvimento da sociedade nas últimas décadas.

Entrando mais dos aspectos do uso regular dos plásticos, na sociedade como um todo o uso e produção de polímeros se tornaram essenciais para vários propósitos estabelecidos pelas demandas sociais, isto é, alta durabilidade, versatilidade de aplicações, processo de fabricação simples, estabilidade química nos mais diversos ambientes em que se é utilizado, baixo custo de produção e a produção em larga escala tornou o referido material em um elemento comum no cotidiano (NAZARETH et al., 2018).

Após os polímeros estarem presentes em muitos produtos cotidianos, observou-se sérios problemas referentes ao descarte desses produtos, que, na maioria das vezes, é feita de modo incorreto e sem critérios, afetando assim o meio ambiente (HAIDER et al, 2018).

Estima-se que são produzidos por ano cerca de 300 milhões de toneladas de plástico e o descarte inadequado de plástico, que chega aos rios e oceanos, equivale a 13 milhões de toneladas (ENFRIN et al., 2019). Logo, o descarte inadequado é tão comum que a maioria das pessoas já presenciaram a contaminação de rios, oceanos, lagos e lagoas por resíduos plásticos, tornando o estudo e a pesquisa de seus impactos um assunto crescente e importante para a preservação de um dos recursos naturais mais importantes para a vida: a água (Thompson et al, 2009b).

1.2 Microplástico

Dentre os resíduos poliméricos, o conhecimento do microplástico (MP) é relativamente recente, devido ao seu tamanho. Segundo a National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, 2015), o MP é caracterizado como fragmentos de origem polimérica com dimensões menores de 5 (cinco) milímetros, sendo que se apresentar dimensões menores de 300 micrometros é considerado nanoplastico (NP).

O microplástico pode ser proveniente de diversas fontes ou processos, sua classificação se dá pela sua origem (BROWNE et al, 2011), sendo assim, primária ou secundária.

1.2.1 Partículas de origem primária

MPs de origem primária são produzidos em formato de microesferas, estando presentes em produtos cosméticos, com a finalidade de promover esfoliações, pigmentação, brilho ou proteção; *pellets* e pós provenientes do processo de produção que acabam contaminando o meio ambiente durante o transporte e manuseio (ANDRADY, 2017). Há maior facilidade em se estimar a quantidade de MPs de origem primária produzida, pois pode ser contabilizada diretamente nas indústrias que as fabricam.

1.2.2 Partículas de origem secundária

Os de origem secundária podem ser gerados no processo de acabamento final de inúmeros produtos; lavagem de roupas fabricadas tecidos sintéticos; fibras e fragmentos originados da degradação incompleta e desgaste de polímeros descartados incorretamente no meio ambiente (BROWNE et al. 2011), estes são os mais comuns visto que qualquer plástico descartado erroneamente está sujeito à

intempéries podendo ter sua cadeia quebrada originando milhares de partículas que tendem a dimensões cada vez menores (ANDRADY, 2017).

A principal dificuldade em realizar o controle da contaminação é devido ao seu tamanho dificultando a retenção dessas partículas no sistema de saneamento, resultando na contaminação dos efluentes.

1.3 Danos ao Meio Ambiente

A presença de MPs no meio ambiente, principalmente nos meios aquáticos, pode causar danos, através da ingestão dessas partículas por organismos marinhos que não são capazes de distingui-las de alimentos (HÄMER et al, 2014), acumulando em seus organismos, dificultando a digestão, a absorção de nutrientes e, consequentemente, diminuindo as reservas de energia disponível nos organismos causando morte prematura (WRIGHT et al., 2013).

O tamanho das partículas de plástico é inversamente proporcional a facilidade em que são absorvidas e acumuladas em organismos (BROWNE et al., 2008), ou seja, NPs se acumulam com maior facilidade nos organismos que MPs. A contaminação também pode afetar microrganismos (COLE et al., 2013), por conta dos aditivos químicos, como por exemplo, plastificantes e lubrificantes que com a quebra da cadeia polimérica podem ser soltos no meio, resultando em um desequilíbrio na base da cadeia alimentar marinha, visto que, através da cadeia alimentar, pode haver a transferência de MPs e NPs de níveis tróficos baixos para níveis mais altos (CHEN e AN, 2017).

1.4 Lagoa dos Patos

A Lagoa dos Patos é um corpo hídrico presente ao leste do estado do Rio Grande do Sul (Figura 1), suas dimensões de 265 quilómetros de comprimento, 60 quilómetros de largura e sete metros de profundidade. Seus rios afluentes são responsáveis pela drenagem de uma área total maior que 200.000km² e cerca de

51.200km² na área do Complexo Mirim, região em que o Laranjal está situado (VAZ et al., 2006).

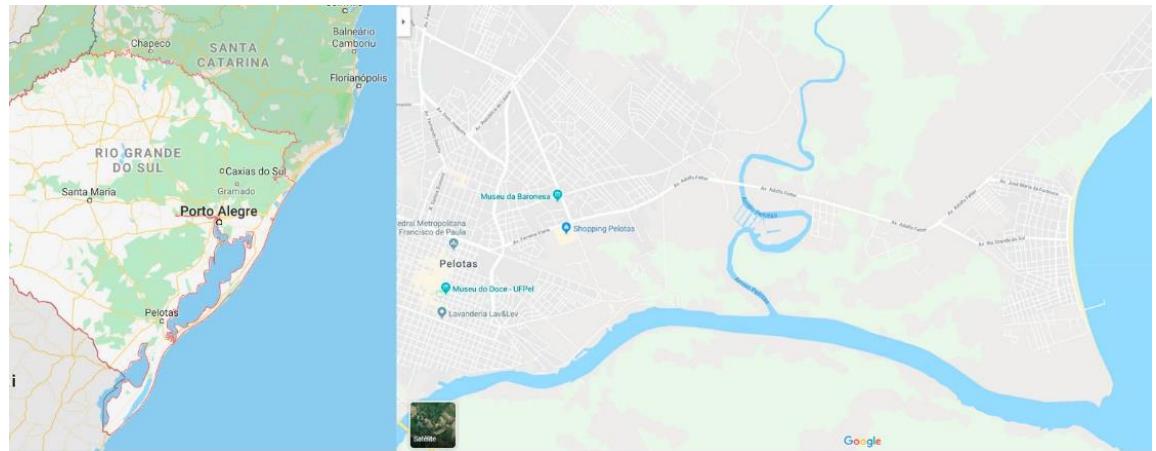


Figura 1 – Localização da Lagoa dos Patos no estado do Rio Grande do Sul (à esquerda); mapa de Pelotas, mostrando a área urbana do município que está à margem da lagoa (à direita).

Fonte: Google Maps, acesso: 28 de junho de 2019.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença de micropartículas de plástico na Lagoa dos Patos, no município de Pelotas, RS

2.2 Objetivos Específicos

Desenvolver procedimentos metodológicos de baixo custo para filtragem de micropartículas presentes nas águas da Lagoa dos Patos.

A partir das amostras de micropartículas realizar oxidação do material orgânico de origem natural e separação por densidade dos materiais filtrados.

Identificar os tipos de plástico mais comuns em forma de micropartículas encontrados nas amostras.

3 Materiais e Métodos

Neste item serão apresentados os materiais utilizados no preparo dos filtros para a coleta das amostras e os procedimentos de oxidação e separação por densidade dos materiais filtrados, assim como o preparo das amostras para análise

A Figura 2 ilustra de modo simples o fluxo de atividades durante o trabalho.

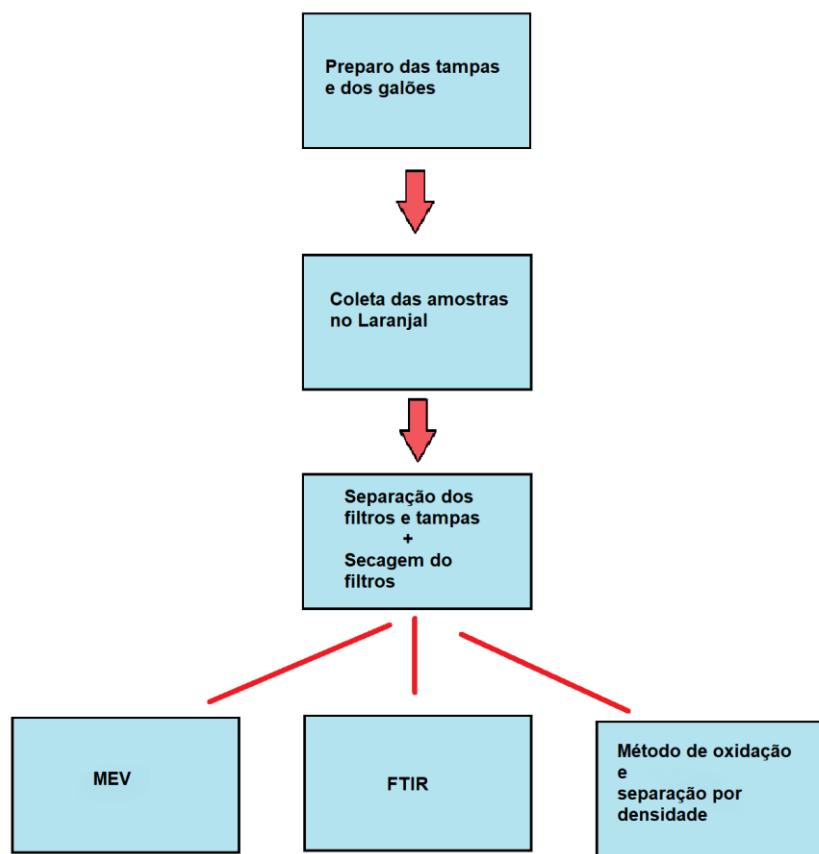


Figura 2 – Fluxograma ilustrando as etapas durante a execução do trabalho.

3.1 Preparo dos galões e filtros

Utilizou-se dois galões de cinco litros de 50% em massa de polietileno de alta densidade (PEAD) e 50% em massa de polietileno de baixa densidade (PEBD), 40 tampas de PEAD e 40 filtros usando dois tipos de tecido, ambos 100% algodão, com duas tramas diferentes, os filtros de trama mais fechada identificados por FF e os outros filtros de trama mais aberta, identificados por FA, ou seja 20 filtros de cada tipo de trama. Os galões foram adaptados para promover melhor vazão da água coletada, perfurando-os na face inferior com uma broca de 8mm de diâmetro. As tampas também foram adaptadas para fixação dos filtros, cortou-se círculos de aproximadamente 6cm de diâmetro com o centro alinhado ao centro das tampas (Figura 3), permitindo a saída de água passando através do filtro. Os filtros foram cortados em quadrados com cerca de 8cm de lado (Figura 4) e fixados nas tampas com auxílio de elásticos, tampando as aberturas circulares feita nas tampas (Figura 5).



Figura 3 – Tampa adaptada para fixação dos filtros.



Figura 4 – Filtros de algodão, recortados com 8cm de lado, à esquerda filtro FF e à direita filtro FA.



Figura 5 – Tampas com os filtros fixados com auxílio de elásticos, vista superior e inferior.

3.2 Coleta de amostra

A coleta foi feita em dois pontos da Lagoa dos Patos, mais especificamente no bairro do Laranjal. Os pontos escolhidos foram próximos a saídas de efluentes do sistema de saneamento básico do município de Pelotas, justamente para coletar amostras com maior probabilidade haver micropartículas de plástico (Figura 6), suas coordenadas são 31°45'21.9"S 52°13'30.9"W para o ponto 1 e 31°45'34.0"S

52°13'32.5"W para o ponto 2. Foi-se usado 10 filtros de cada tipo em cada ponto de coleta, totalizando os 40 filtros usados.

No procedimento os galões foram afundados à 15cm da superfície da água e, após serem enchidos com a água da referida lagoa, o orifício na parte inferior dos galões foram fechados e uma tampa foi rosqueada na boca de cada galão, então estes foram virados com o boca para baixo para que a água escoasse passando pelo filtro, com os galões vazios, as tampas foram retiradas e o procedimento foi repetido, totalizando a filtragem de 10 litros de água por filtro, no total 400 litros de água.

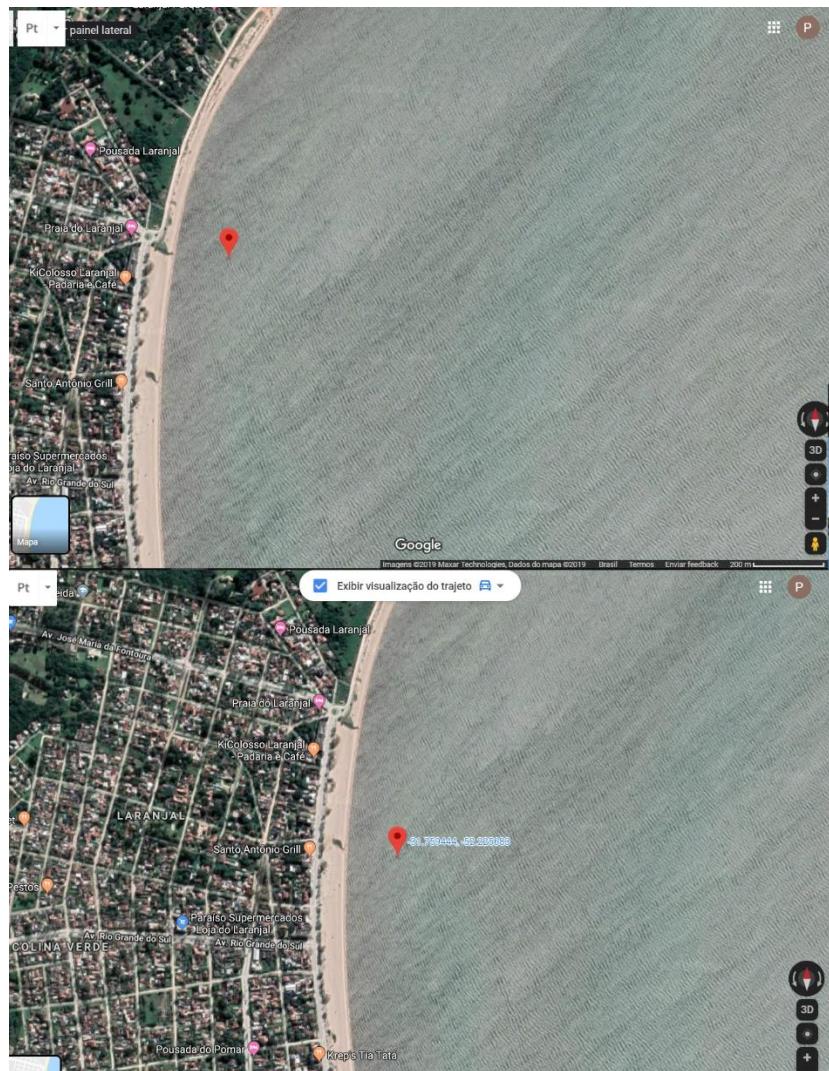


Figura 6 – Imagens de satélite com indicações em vermelho mostrando os locais de coleta de amostra.

Fonte: Google Maps, acesso: 28 de junho de 2019.

3.3 Uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A princípio escolheu-se verificar a presença de micropartículas de plástico nos filtros usando o Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, fabricante Jeol, modelo JSM - 6610LV, com microssonda de EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), mostrado na Figura 7, do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul da Universidade Federal do Rio Grande.

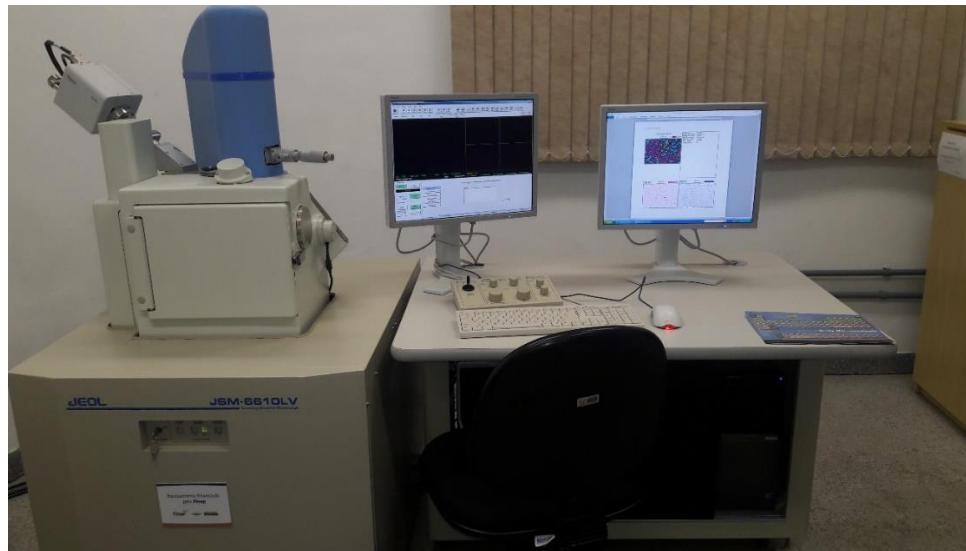


Figura 7 – MEV, fabricante Jeol, modelo JSM – 6610LV, do CEME- SUL da FURG.

Fonte: Disponível em: <https://cemesul.furg.br/o-ceme-sul/infraestrutura.html>. Acesso: 02 de julho de 2019.

A preparação das amostras foi feita secando os filtros por 24 horas a 60°C na estufa (Figuras 8 e 9), após a secagem, escolheu-se aleatoriamente sete filtros de trama mais fechada e nove de trama mais aberta e recortando um quadrado de 5 mm de lado de cada filtro.



Figura 8 – Filtros FA secos em estufa, por 24 horas a 60°C.



Figura 9 – Filtros FF secos em estufa, por 24 horas a 60°C.

Esses quadrados foram devidamente preparados para a análise usando "Sputtering" de ouro e de carbono, do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk V (Figura 10), que recobriu os quadrados com ouro.

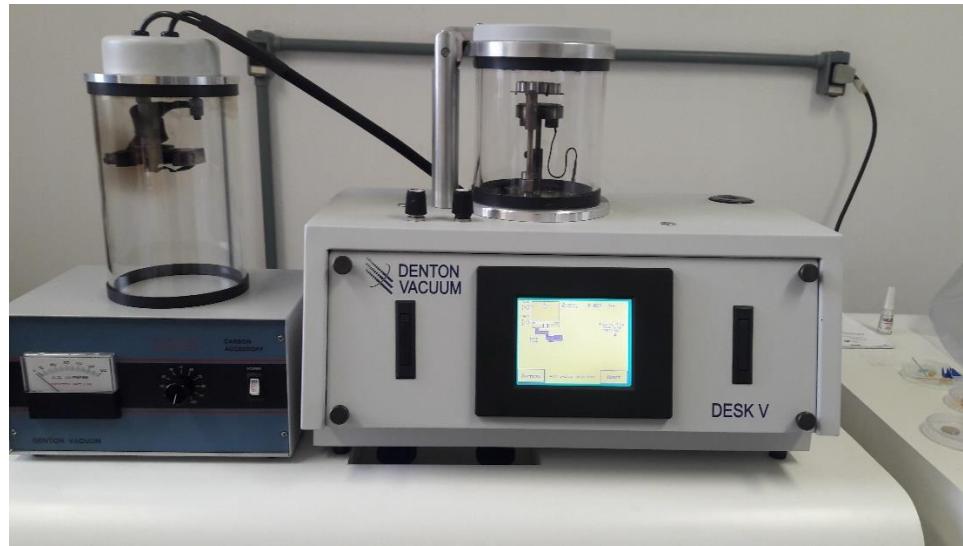


Figura 10 – Equipamento "Sputtering" de ouro e de carbono, do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk V.

Fonte: Disponível em: <https://cemesul.furg.br/o-ceme-sul/infraestrutura.html>. Acesso: 02 de julho de 2019.

As imagens obtidas juntamente com a espectroscopia de dispersão mostraram inúmeras partículas dos mais variados formatos, composições químicas e origens.

3.4 Uso do Espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada com o intuito de analisar a estrutura química das micropartículas de plástico encontradas após a filtragem. A análise foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro IRPrestige-21, da marca Shimadzu (Figura 11) do Laboratório Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio) da UFPel, na faixa de espectro de 4500cm^{-1} a 500cm^{-1} , e 21 varreduras.



Figura 11 - Espectrofotômetro, da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, mesmo encontrado no laboratório do CDC-Bio, UFPel.

Fonte: Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/ftir/irprestige-21.shtml>. Acesso em: 02 de julho de 2019.

3.5 Método de separação e análise de microplástico em amostras

Este método foi baseado nos procedimentos descritos no “Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments”. As alterações feitas foram no início do procedimento, em que se separa partículas de tamanho entre 5mm e 0,3mm, visto que, os filtros produzidos retiveram partículas maiores que 0,3mm e, no caso das amostras, nenhuma partícula presente nos filtros apresentava tamanho maior que 5 mm.

Os materiais que foram utilizados: três bêqueres de 500mL, um bêquer de 200mL, par de pinças, forma de alumino, chapa elétrica (para aquecer os bêqueres), pisseta contendo água destilada, espátula de metal, estufa, capela, baqueta de vidro, duas placas de petri, balança analítica, pipeta graduada de 5mL, proveta graduada de 100mL, dois suportes universais, duas garras, dois funis separadores, dois funis de Buchner, dois Erlenmeyer, dois filtros de papel, marca Qualy, com 11cm de diâmetro e maioria dos poros de 14 μ m (segundo o fabricante), 7,5g de FeSO₄.7H₂O, 3mL de ácido sulfúrico (98,08%), 100mL de H₂O₂ (3%).

Os filtros, inclusive os que se retiraram as amostras para a análise do MEV, foram postos em dois bêqueres de 500mL com massa medida (m_b) para o cálculo da massa total dos sólidos retidos nos filtros (m_{ts}), equação 1.

Após a medição, os filtros foram imersos em água destilada (Figura 12 e 13) e colocados na estufa por 24 horas a 90°C, para amolecer as fibras dos filtros e permitir que todas as partículas se desprendessem da trama dos filtros.

A massa total de sólidos pode ser descrita pela fórmula (1):

$$m_t - m_b = m_{ts}, \quad (1)$$

Onde:

m_t é a massa total;

m_b é a massa do báquer;

m_{ts} é a massa total dos sólidos retidos nos filtros.

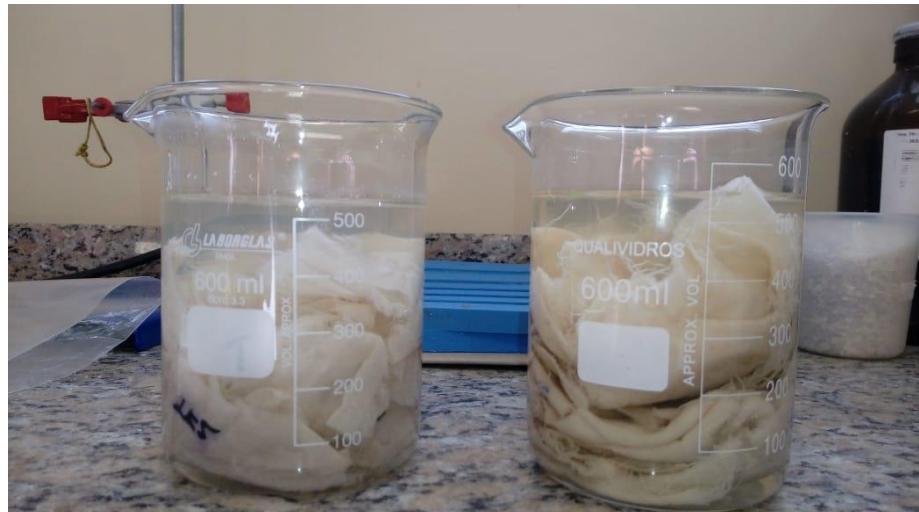


Figura 12 – Filtros imersos em água destilada para remoção das partículas retidas, a esquerda os filtros FA e a direita os filtros FB.



Figura 13 – Vista superior dos filtros imersos em água destilada para remoção das partículas retidas, a esquerda os filtros FA e a direita os filtros FB.

Na próxima etapa, retiraram-se os filtros, raspando-os com uma espátula de metal e novamente lavando-os utilizando uma pisseta com água destilada para auxiliar a remoção de todas as partículas, os filtros FF apresentaram muitas partículas e, por conta disso, foi necessário mais um bêquer para conter a solução com particulados (ou seja, para os filtros FF houve dois bêqueres contendo a solução com as partículas e para os filtros FA apenas um). Os filtros foram secados por 24 horas a 60°C na estufa para seu armazenamento (Figura 14). Então, os bêqueres foram novamente postos na estufa por 48 horas a 90°C, para a remoção de toda a água utilizada na lavagem.



Figura 14 – Todos os filtros secos para armazenagem, após 24 horas a 60°C.

Ao se verificar a completa secagem da água nos três bêqueres (Figuras 15, 16, 17 e 18), estes tiveram sua massa medida novamente (m_t) para se obter a massa total de sólidos retidos nos filtros.

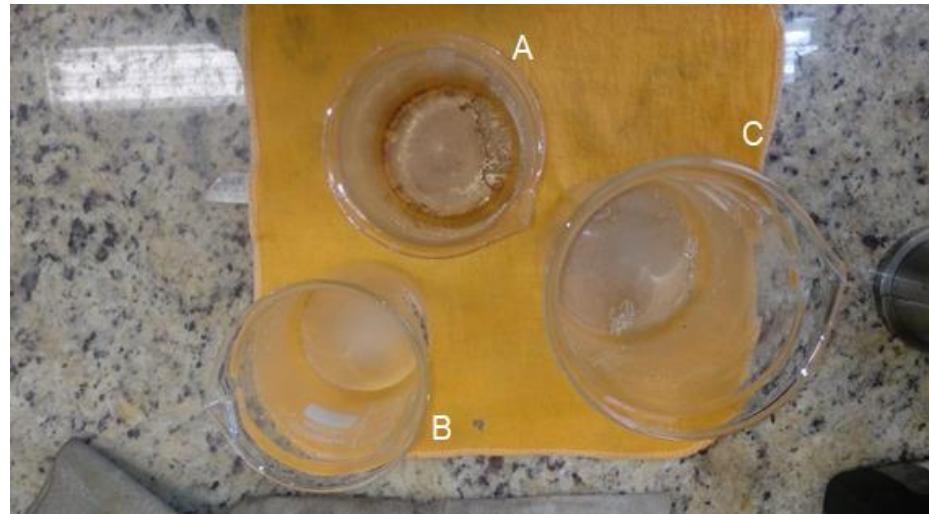


Figura 15– Bêqueres A (filtros FA), B e C (filtros FF) contendo as partículas filtradas, após a secagem em estufa por 48 horas a 90°C.



Figura 16 – Detalhe do béquer A, contendo as partículas retidas nos filtros FA.



Figura 17 – Detalhes do béquer B, contendo as partículas retidas nos filtros FF.



Figura 18 – Detalhe do béquer C, contendo as partículas retidas nos filtros FF.

Preparou-se uma solução de Fe (II) 0,25M, utilizando 7,5g de FeSO₄.7H₂O, 3mL de ácido sulfúrico (98,08%) e 100mL de água destilada. A solução foi preparada nesta concentração devido à falta de peróxido de hidrogênio 30%, utilizou-se a concentrações de 3% de H₂O₂.

Para facilitar o procedimento, o conteúdo dos dois béqueres com as partículas provenientes do filtro FA foram transferidos para só um béquer. Agora, com dois béqueres novamente, um com as partículas do FF e outro com as do FA, adicionou-se 50mL da solução de Fe (II) 0,25M em cada (Figura 19) e 50mL de solução de peróxido de hidrogênio 3%. Com o auxílio de uma baqueta de vidro o conteúdo dos béqueres foi agitado e deixado por 5 minutos em temperatura ambiente, cobertos por placas de petri.

A seguir, as amostras foram aquecidas em uma chapa elétrica, por 30 minutos a 75°C. Neste ponto, todo material orgânico que visivelmente aparentava ser de origem natural havia oxidado, então, após agitar o conteúdo com a baqueta de vidro mais uma vez, deixou-se os béqueres por mais 30 minutos a 75°C para garantir a oxidação de todo material orgânico.

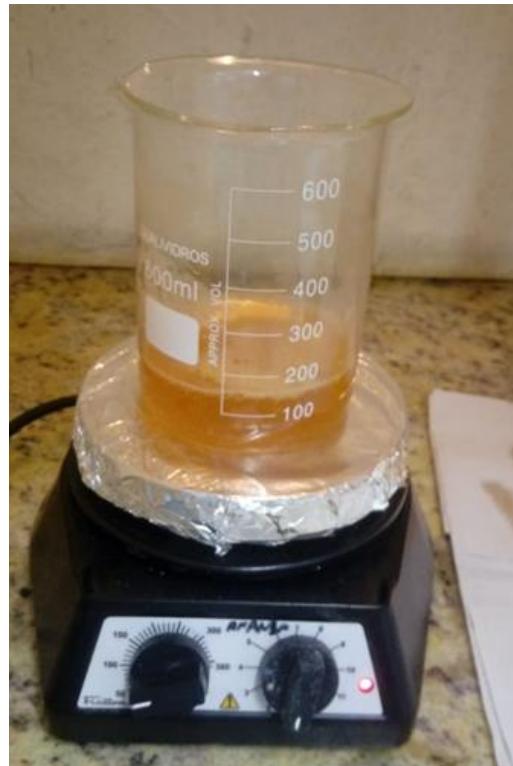


Figura 19 – Béquer contendo as partículas retidas nos filtros FA, antes da adição da solução de peróxido de hidrogênio 3% com a chapa elétrica desligada.

Na próxima etapa, verificou-se que o béquer com os filtros FF continha aproximadamente 250mL de amostra e o béquer com os filtros FA, cerca de 200mL de amostra. Segundo o procedimento descrito no manual, adicionou-se 6g de NaCl para cada 20mL de amostra, ou seja, 72g de NaCl para o béquer com os filtros FF e 60g de NaCl para o béquer com os filtros FA. Os béqueres contendo as amostras agora com NaCl foram novamente aquecidos a 75°C até a total dissolução do cloreto de sódio.

O conteúdo dos béqueres foi transferido para dois funis separadores (Figura 20), e deixado por 24 horas para que os sólidos decantassem, deixando na superfície apenas as partículas de plástico.

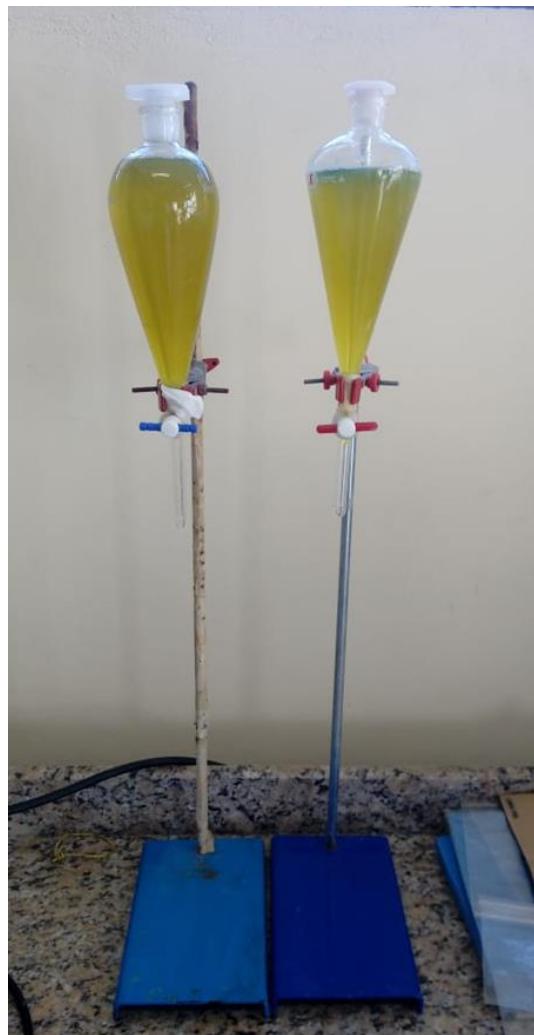


Figura 20 – Funis separadores com detalhes em cor azul corresponde a solução das partículas retidas nos filtros FF após a oxidação do material orgânico de origem natural e o com detalhes em cor vermelha corresponde a solução das partículas retidas nos filtros FA após a oxidação do material orgânico de origem natural.

Então, os registros dos funis foram abertos e deixou-se escoar aproximadamente metade do volume neles contidos para descartar todo o material decantado. As metades superiores foram transferidas para dois funis de Buchner, cada um com o filtro de papel com as especificações descritas anteriormente e suas massas medidas para calcular os valores de partículas retidas, devidamente acoplados a dois Erlenmeyers. Após alguns minutos, as amostras haviam sido completamente filtradas restando assim, apenas as partículas de plástico nos filtros, então foram secos a 60°C por 30 minutos e “pesados” novamente.

4 Análise dos resultados

4.1 Resultados do método de separação e análise de microplástico em amostras

O método de oxidação e separação descrito no item 3.5 foi realizado para isolar toda a massa de micropartículas de plástico que havia sido retida nos filtros, permitindo o cálculo de massa total de sólidos filtrados e a massa total de micropartículas de plástico, através de operações simples.

Como há a distinção de dois tipos de filtros, obteve-se dois valores de m_{ts} , um para os sólidos retidos pelos filtros FF, m_{ts}' e para os sólidos retidos pelos filtros FA, m_{ts}'' . Porém, no processo de lavagem dos filtros FF, houve a necessidade de utilizar um segundo bêquer para conter o produto da lavagem. A massa total de sólidos retidos pelos filtros FA é de 0,28g e pelos filtros FF é de 0,37g. Pode-se ver nas Figuras 21 e 22 as partículas retidas após todo o processo descrito no item 3.5.



Figura 21 – Micropartículas provenientes dos filtros FA, após o processo de oxidação e separação descritos.

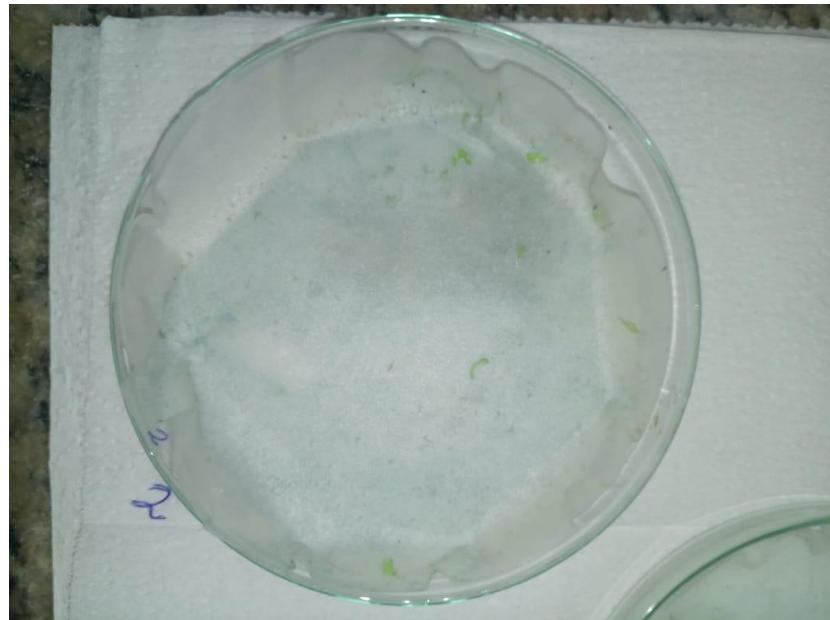


Figura 22 – Micropartículas provenientes dos filtros FF, após o processo de oxidação e separação descritos.

Tendo conhecimento da massa dos filtros de papel antes de filtrar a solução com as micropartículas e depois, calculou-se a massa de micropartículas de plásticos, após a oxidação do material orgânico de origem natural e separação por decantação. Obteve-se os valores de 0,041g de micropartículas de plástico retidas pelos 20 filtros FA e 0,0436g de micropartículas de plástico retidas pelos 20 filtros FF, totalizando 0,0846g de micropartículas em 400L de água filtrados.

Logo, o tipo de trama não influencia significativamente na coleta de micropartículas, tendo em vista que a diferença de massa foi pequena após a oxidação e separação das partículas indesejadas, mostrando que a trama mais fechada retém mais materiais de origem natural e possivelmente areia.

4.2 Analise dos resultados obtidos utilizando o Espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier

Logo após a primeira secagem dos filtros, antes do método de oxidação e separação, observou-se quatro partículas que estavam levemente enroscadas nas fibras dos filtros, como pode-se ver nas Figuras 23, 24, 25 e 26



Figura 23 – Filtro FA1 com micropartícula destacada pelo círculo vermelho e com uma moeda de 10 centavos como referência de tamanho.



Figura 24 – Filtro FA2 com micropartícula destacada pelo círculo vermelho e com uma moeda de 10 centavos como referência de tamanho.

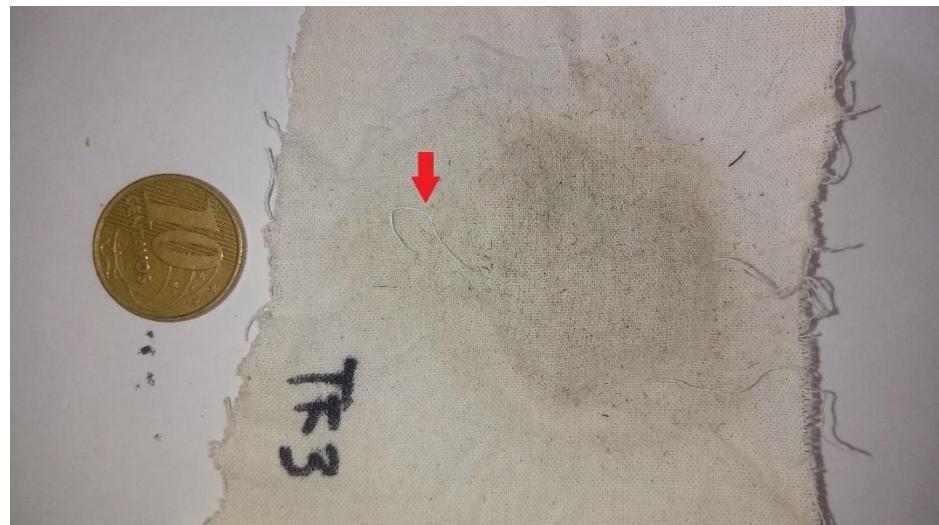


Figura 25 – Filtro FA3 com fibra indicada pela seta vermelha e com uma moeda de 10 centavos como referência de tamanho.



Figura 26 – Filtro FF1 com micropartícula destacada pelo círculo vermelho e com uma moeda de 10 centavos como referência de tamanho.

As partículas foram analisadas individualmente utilizando o espectroscópio FTIR na faixa de espectro de 4500cm^{-1} a 500cm^{-1} , e 21 varreduras. As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram os gráficos obtidos a partir dos dados coletados pela análise das partículas encontradas nos filtros e identificadas por FA1, FA2, FA3 e FF1.

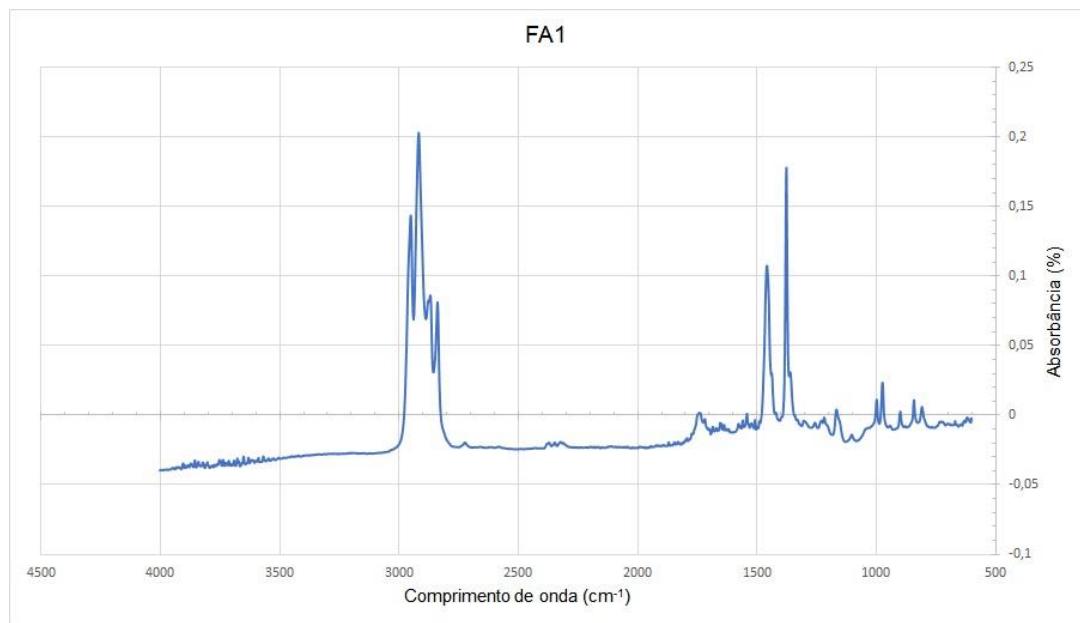


Figura 27 – Gráfico obtido a partir da análise da partícula FA1, usando o espectroscópio FTIR.

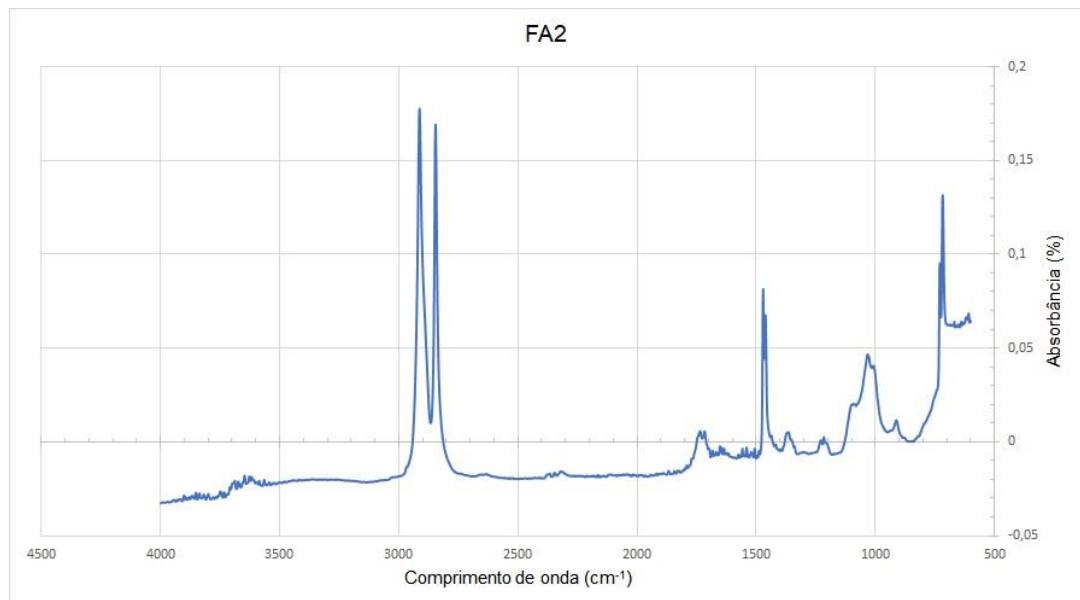


Figura 28- Gráfico obtido a partir da análise da partícula FA2, usando o espectroscópio FTIR.

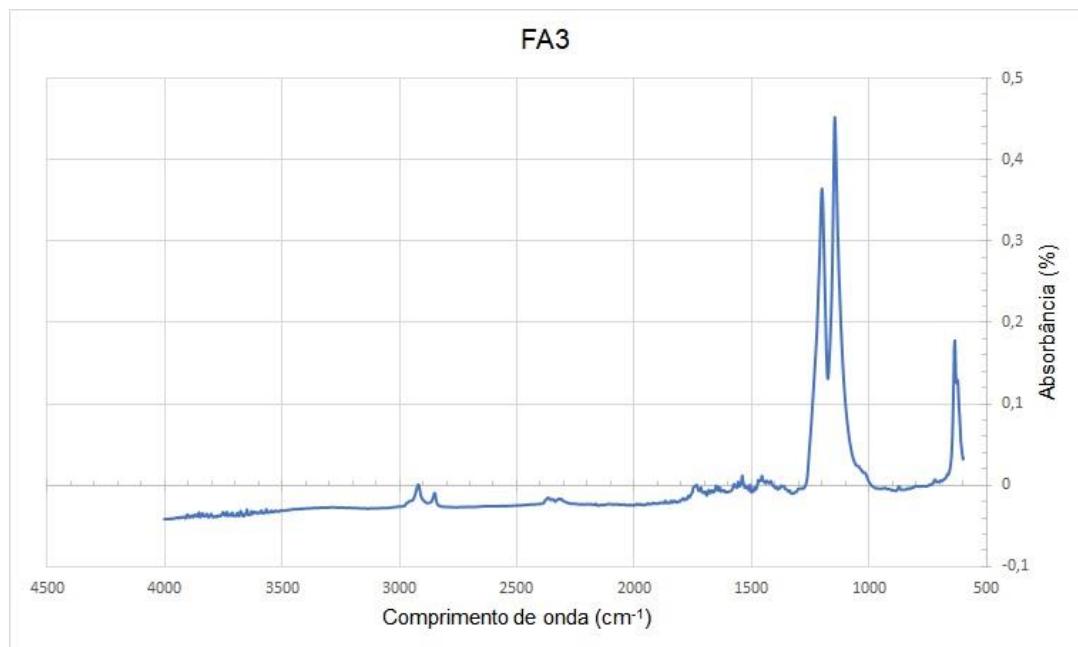


Figura 29 - Gráfico obtido a partir da análise da partícula FA3, usando o espectroscópio FTIR.

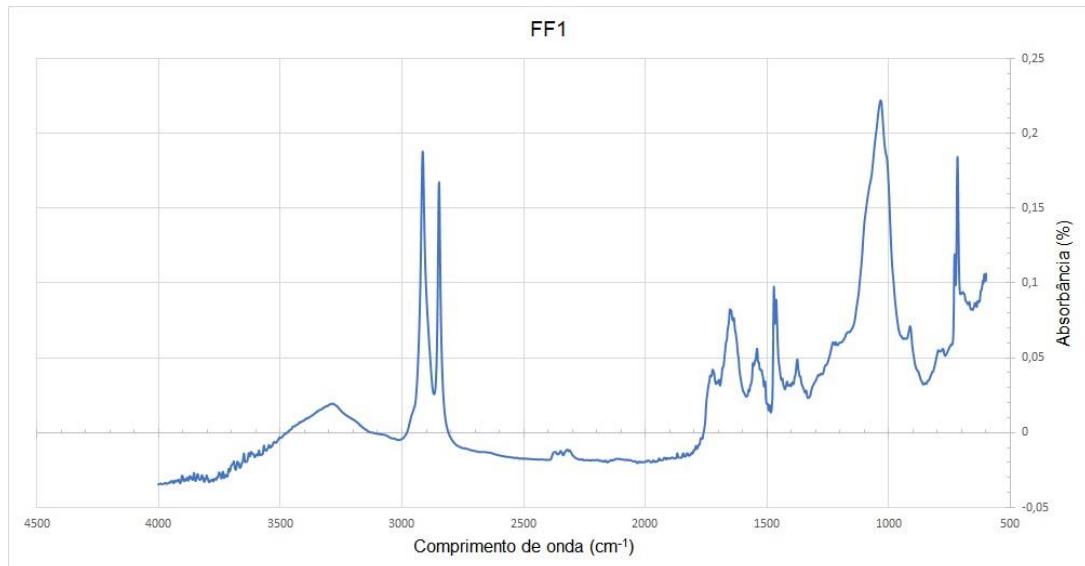


Figura 30 - Gráfico obtido a partir da análise da partícula FF1, usando o espectroscópio FTIR.

Os picos encontrados na análise da partícula FA1 na região 3000-2800 e o duplo pico na 1550-1400cm⁻¹ indicam que ela é composta de PEBD (GULMINE et al, 2002).

A partícula FA3 apresentou picos de absorbância semelhantes ao do politetrafluoretileno, característico por apresentar um duplo pico na faixa dos 1300-1050cm⁻¹ e outro menor perto da faixa de 500cm⁻¹ (SATYAPRASAD et al, 2007).

4.3 Resultados da microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas utilizando o MEV foram inconclusivas, pois apresentaram um enorme número de partículas de tamanhos tinham dimensões que variavam aproximadamente de 40 a 500 μ m, diferentes formatos e texturas, tornando exaustivo o processo de identificação de cada uma (Figura 31 e 32). Mesmo combinando com o EDS para se verificar a composição química das áreas observadas não foi possível verificar a origem das partículas por conta da alta concentração Si, provavelmente pela presença de micro grãos de areia. As áreas com concentrações significativas de carbono podem indicar tanto a presença de material orgânico sintético como natural, uma vez que as formas de vida que conhecemos são baseadas neste elemento (Figura 33).

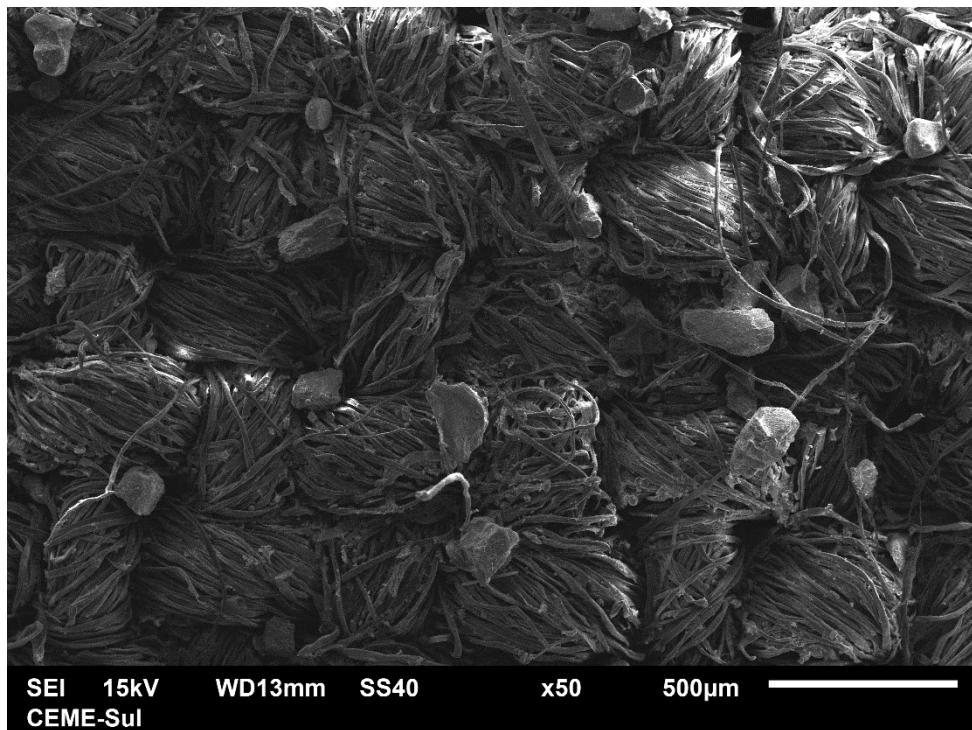


Figura 31 – Imagem gerada pelo MEV de uma amostra retirada de um filtro FA. Na imagem pode-se observar a variedade de tamanhos das partículas.

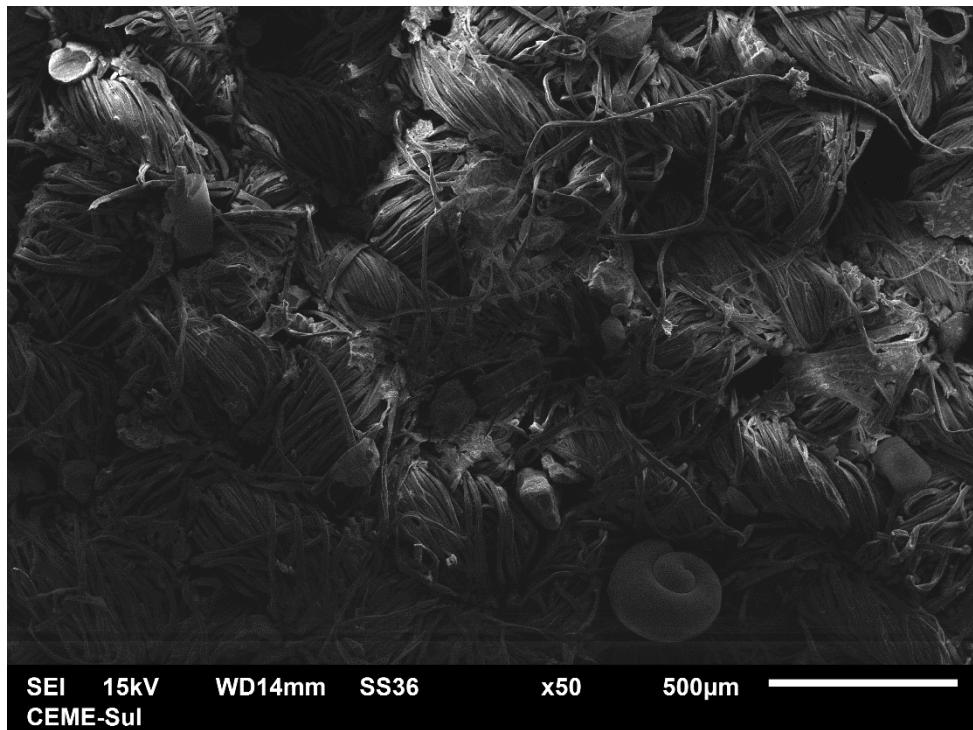


Figura 32 - Imagem gerada pelo MEV de uma amostra retirada de um filtro FA. Na imagem observa-se um corpo que pode ser considerado uma concha na parte inferior.

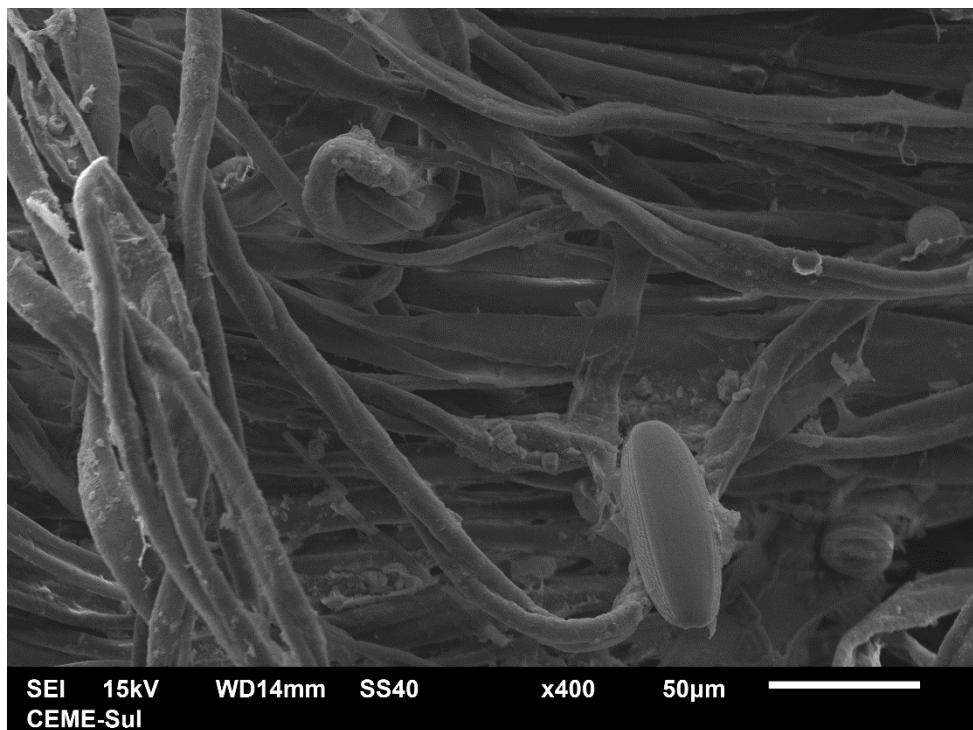


Figura 33 - Imagem gerada pelo MEV de uma amostra retirada de um filtro FF.

5 Conclusão

O trabalho teve objetivo de avaliar a presença de micropartículas de plástico na Lagoa dos Patos e identificar a composição de algumas partículas encontradas nos filtros após a coleta de amostras.

Utilizando os procedimentos metodológicos descritos anteriormente, chegou-se à conclusão de que nas amostras colhidas na Lagoa do Patos encontrou-se 0,0846g de plásticos em 400L de água filtrados. Usando análises de FTIR em quatro partículas verificou-se que a FA1 é composta de PEBD (GULMINE et al, 2002) e a maioria das outras retidas se assemelham muito a FA1, mesma cor, formato e dimensões. Logo, é possível que a grande parte da contaminação se dá por polietileno de baixa densidade, um polímero que não tem grande resistência mecânica facilitando o degaste e a degradação incompleta gerando micropartículas. Outra partícula, a FA3, a primeiro momento aparentava ser uma fibra de cor branca, porém comparando os picos obtidos a partir do FTIR com os do politetrafluoretileno, mais conhecido como Teflon, percebe-se grande semelhança, mostrando a possibilidade de a fibra encontrada ser de PTFE. Obteve-se um número significativo de partículas transparentes com formato muito próximo de retângulos, algumas quase quadradas, essas partículas foram observadas somente após o procedimento descrito no item 3.5, levando a acreditar que essas estão dentro da trama dos filtros.

Baseado nos resultados obtidos e nos artigos estudados, há a possibilidade da Lagoa ter um quantidade grande de micropartículas dispersos na água, visto que nesse local é despejado o esgoto, não só do município de Pelotas, mas dos outros que a rodeiam e possivelmente da região toda do estado.

Referências

ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A., 2009 Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B** 364, 1977–1984.

ANDRADY, A. L., 2011. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin** 62, 1596-1605.

ANDRADY, A. L. 2017. The plastic in microplastics: A review. **Marine Pollution Bulletin**, 119(1), 12–22.

BARNES, D.K.A.; GALGANI, F.; THOMPSON, R.C.; BARLAZ, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences** 364, 1985–1998

BROWNE, M. A.; DISSANAYAKE, A.; GALLOWAY, T. S.; LOWE, D. M.; THOMPSON, R. C., 2008. Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis*(L.). **Environmental Science & Technology**, 42(13), 5026–5031.

BROWNE, M. A.; CRUMP, P.; NIVEN, S. J.; TEUTEN, E., TONKIN, A.; GALLOWAY, T.S.; THOMPSON, R., 2011. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. **Environmental Science & Technology**, 45(21), 9175–9179.

CANEVAROLO JR., Sebastião Vicente. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

COLE, M.; LINDEQUE, P.; FILEMAN, E.; HALSBAND, C.; GOODHEAD, R.; MOGER, J.; GALLOWAY, T. S., 2013. Microplastic Ingestion by Zooplankton. **Environmental Science & Technology**, 47(12), 6646–6655.

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

DERRAIK, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin** 44, 842–852.

ENFRIN, M.; DUMÉE, L.F.; LEE, J., 2019. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes: Origin, impact and potential solutions. **Water Research**.

GULMINE, J.; JANISSEK, P.; HEISE, H.; AKCELARUD, L., 2002. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, 21(5), 557–563.

HAIDER, T.; VÖLKER, C.; KRAMM, J.; LANDFESTER, K.; WURM, F. R., 2018. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. **Angewandte Chemie International Edition**.

HÄMER, J.; GUTOW, L.; KÖHLER, A.; SABOROWSKI, R., 2014. Fate of Microplastics in the Marine Isopod *Idotea emarginata*. **Environmental Science & Technology**, 48(22), 13451–13458.

HOSLER, D.; BURKETT, S. L.; TARKANIAN, M. J., 1999. Prehistoric polymers: rubber processing in ancient mesoamerica. **Science** 284, 1998–1991.

LI, J.; LIU, H.; CHEN, J.P., 2018. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. **Water Research** 137, 362–374.

National Oceanic and Atmospheric Administration. **Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments**. Washington, D.C., EUA, 2015.

NAZARETH, M.; MARQUES, M. R. C.; LEITE, M. C. A.; CASTRO, I. B., 2018. Commercial plastics claiming biodegradable status: Is this also accurate for marine environments? **Journal of Hazardous Materials**.

RIOS, L.M.; MOORE, C.; JONES, P.R., 2007. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. **Marine Pollution Bulletin** 54, 1230–1237.

RYAN, P.G.; MOORE, C.J.; van FRANEKER, J.A.; MOLONEY, C.L. 2009. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences** 364, 1999–2012.

SATYAPRASAD, A.; JAIN, V.; NEMA, S. K., 2007. Deposition of superhydrophobic nanostructured Teflon-like coating using expanding plasma arc. **Applied Surface Science**, 253(12), 5462–5466.

SIVAN, A., 2011. New perspectives in plastic biodegradation. **Current Opinion in Biotechnology** 22, 422–426.

THOMPSON, R.C.; SWAN, S.H.; MOORE, C.J.; vom SAAL, F.S., 2009a. Our plastic age. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences** 364, 1973–1976.

THOMPSON, R.C.; SWAN, S.H.; MOORE, C.J.; vom SAAL, F.S., 2009b. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, 364(1526), 2153–2166.

THOMPSON, R.C.; OLSEN, Y.; MITCHELL, R.P.; DAVIS, A.; ROWLAND, S.J.; JOHN, A.W.G.; MCGONIGLE, D., RUSSEL, A.E., 2004. Lost at sea: where is all the plastic? **Science**, 838.

VAZ, A. C.; MÖLLER JR., O., O.; ALMEIDA, T., L., 2006. Análise quantitativa da descarga dos rios afluentes da Lagoa dos Patos. **Atlântica**, Rio Grande, v. 26, n.1, p 13 – 24.

WRIGHT, S. L.; THOMPSON, R. C.; GALLOWAY, T. S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. **Environmental Pollution**, 178, 483–492.