73 - ANÁLISE DA EFICIENCENCIA DA ELETROCOAGULAÇÃO NA REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICO

Luísa Rodrigues de Oliveira [(1)]
Engenheira Civil (PUC-GO) e mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária (UFG). Atualmente é professora de matemática - Colégio Estadual da Polícia Militar de Goiás Doutor Negreiros, já atuou como professora de física no mesmo colégio.
Vinicius Augusto Amaral Mosque [(2)]
Engenheiro Ambiental (PUC-GO). Especialista em Resíduos sólidos e líquidos (UFG).
Francisco Javier Cuba Teran[(3)]
Engenheiro Civil, mestre, doutor em Hidráulica e Saneamento (USP). Pós-doutor (UFSCar), Professor da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goías (EECA/UFG).
Renata Medici Frayme Cuba[(4)]
Química, mestre, doutora em Hidráulica e Saneamento (USP), Professora da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goías (EECA/UFG).

Endereço[(3)]**:** Avenida Universitária, 1448 Jardim – Setor Universitário - Goiânia - Goiás – 74605-220 - Brasil - Tel: +55 (62) 99183-3981.

RESUMO

Nos efluentes são encontrados variados tipos de poluentes, os quais podem se combinar, formando componentes ainda mais tóxicos ou prejudicar os tratamentos usados em sua depuração. Dentre os contaminantes emergentes pode-se citar os microplásticos e os surfactantes, que coexistem nos diversos tipos de águas residuais. O presente trabalho avaliou os efeitos ocasionados pelo tensoativo aniônico LAS e não iônico Tween 20 na remoção de microplástico de PVC pristinos e envelhecidos pelo método da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. Para os experimentos desenvolveu-se um reator de bancada, o qual funcionava em batelada e com água sintética, a fim de evitar interferências de outras substâncias. Para as análises, utilizou-se contagem com o auxílio de uma Lupa, gravimetria, potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que houve redução na remoção das micropartículas plásticas quando adicionado surfactante. As piores porcentagens de remoção foram para a concentração de 100 ppm, sendo que ao adicionar Tween 20 ocorreu uma queda de 23% para o microplástico pristino e de 45% para o envelhecido, já para o LAS a diminuição foi de 6% para o pristino e 24%, para o envelhecido. Logo, percebe-se que a queda na remoção foi maior para os microplásticos degradados, tanto para os ensaios com Tween 20 quanto para o LAS. Comparando a diminuição da remoção entre os dois tipos de tensoativo, observa-se que o não iônico reduz em maior proporção a remoção de microplástico por eletrocoagulação.

PALAVRAS-CHAVE: *Tensoativos, Microplástico, PVC, LAS, Tween, Eletrocoagulação*

INTRODUÇÃO

Os plásticos foram desenvolvidos no início do século XX e devido a sua versatilidade, o material se espalhou e começou a ser utilizado na fabricação de diversos objetos. Um sério problema surgiu com o aumento desenfreado de seu uso, pois uma importante fração do lixo produzido pela humanidade é constituída por plásticos, os quais se degradam lentamente na natureza, portanto a presença do material no meio ambiente cresce cada dia mais (SWAPNIL, M.P. et al., 2022).

Hoje em dia, os microplásticos (MP) são poluentes emergentes. Eles são determinados como pequenos pedaços de resíduos menores de 5 mm de diâmetro (WANG, X. et al, 2021). O maior foco dos estudos está na presença de microplásticos no ambiente marinho, no entanto rios e lagos, também, são atingidos por esse problema. Alguns rios recebem rejeitos ou são receptores de esgoto tratado e, até mesmo bruto, com isso fragmentos de material plástico chegam nas águas fluviais, transformando-as em potenciais vetores de transporte de macro e micropartículas plásticas. Os esgotos domésticos são importantes fontes de microplástico, por exemplo, a lavagem de roupas libera uma considerável quantidade de fibras sintéticas na água, assim como produtos cosméticos e farmacêuticos (KLEIN, S. et al., 2021) (HERNADEZ, E et al.,2017). No esgoto bruto há a presença de variados elementos, dentre eles os nanomateriais e os surfactantes, devido a esse fato, torna-se importante avaliar o comportamento da interação desses componentes. A introdução de tensoativos, tais como, dodecil sulfato de sódio aniônico (SDS) e nonilfenol etoxilado não iônico (NPEO, Tergitol NP-9), em amostras de águas ambientais retardou a agregação e a sedimentação de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), sendo que o primeiro tipo de surfactante obteve um pior rendimento, tendo uma redução mais forte que o segundo (LI, X. et al., 2017).

A eletrocoagulação é uma tecnologia que permite efetuar a remoção de partículas sem precisar da adição de agentes externos, sendo que o coagulante é produzido no próprio processo.

Alguns trabalhos tem sido publicados sobre a remoção de microplástico empregando eletrocoagulação e coagulação com sais metálicos, mas a comparação entre remoção por eletrocoagulação de microplástico pristino e envelhecido não tem sido reportada ao presente.

O presente estudo investigou os efeitos dos tensoativos aniônicos (LAS) e não iônico (Tween 20) no método de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio na remoção de micropartículas plásticas de pvc na forma de glitter, pristinas e envelhecidas. Foram acrescentadas variadas concentrações de surfactantes com a finalidade de verificar os efeitos dos tensoativos na remoção de microplásticos.

OBJETIVOS

Investigar os efeitos dos tensoativos aniônicos (LAS) e não iônico (Tween 20) no método de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio na remoção de micropartículas plásticas de pvc na forma de glitter, pristinas e envelhecidas.

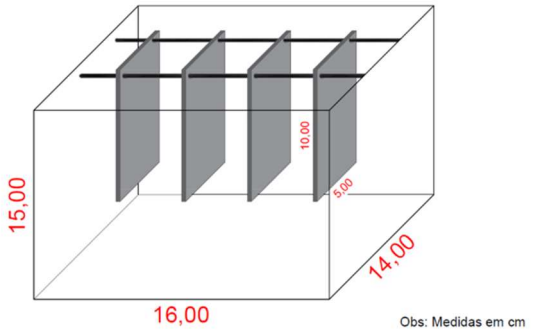
METODOLOGIA UTILIZADA

O material plástico usado no experimento foi glitter de PVC (Honey Ind. Comercio de Glitter Ltda). Foram realizados experimentos com o microplástico pristino e envelhecido. O microplástico foi envelhecido por radiação UV durante 15 d (GUAN, Y. et al., 2022) por meio de uma câmara construída em madeira recoberta internamente com papel refletivo de 50 cm de largura, 50 cm de comprimento e 70 cm de altura contendo 2 lâmpadas de luz ultravioleta. As lâmpadas usadas emitem radiação UV de onda com um pico de 254nm (UV-C) e possuem potência de 15 W, a fim de simular a degradação do microplástico ao longo do tempo e exposição ao sol.

A preparação da solução a ser tratada foi realizada com água destilada e eletrólito (NaCl) - para conduzir a corrente. O pH da água sintética foi modificado adicionando HCl e medindo o valor através de um pHmetro digital (AK90 - AKASO ®), a quantidade de NaCl e de microplástico foi pesada em uma balança de alta precisão. O reator foi confeccionado em vidro transparente, com volume efetivo de 16 x 14 x 15 cm3, como mostra a Figura 2.1.1. Como eletrodo foram usadas 4 placas de alumínio de 5x10 cm2 e 0,1 cm de espessura. O surfactante não iônico Tween 20 (polissorbato) e o surfactante iônico alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) foram os tensoativos utilizados no experimento (XIA, Y, et al., 2020).

Os equipamentos utilizados para a realização da eletrocoagulação foram uma fonte de corrente contínua regulável (HIKARI, HF-3003S) usada para gerar a energia necessária para produzir corrente, a mistura da solução foi realizada por um agitador magnético (TE-089, TECNAL), que varia sua rotação de 100 a 200 rpm – para viscosidade da água a 25 °C: 0,891 cP. - no experimento utilizou-se 10% de rotação. O agitador ficou ligado durante todo o tempo em que o reator estava funcionando (PERREN, W. et al., 2018) (ELKHATIB, D. et al., 2021).

Figura 1: Esquema do reator construído



Fonte 1: Autor

O estudo foi feito em duas fases. Para a primeira etapa de ensaios, a remoção de microplástico foi verificada por contagem, com o auxílio de uma Lupa Estereoscópica com zoom trinocular (ELKHATIB, D. et al., 2021) (ELKHATIB, D. et al.,2021) (HU, T. et al., 2021). As amostras retiradas por uma seringa de 20 ml foram colocadas em Placas de Petri a fim de realizar a leitura por varredura da esquerda para a direita (WANG, Q. et al., 2020). Foram coletadas duas amostras em cada experimento, uma antes do experimento e uma depois do processo de eletrocoagulação com 5 minutos de flotação (ELKHATIB, D. et al., 2021).

A remoção, em porcentagem, foi apurada através da fórmula abaixo:

$$R = \frac{(Ci - C\ )}{Ci} * 100$$

Sendo “R” a remoção de microplástico em porcentagem, “Ci” a contagem de microplástico presente na amostra antes do tratamento e “Cf” a contagem de microplásticos na amostra após tratamento e 5 minutos de flotação.

Verificou-se também a variação da perda de massa das placas de alumínio para as correntes de 0,6 A e 2 A, na

primeira etapa. As placas de alumínio foram higienizadas com ácido clorídrico e água destilada, secas em estufa por 2 horas e resfriadas por 20 minutos antes de serem pesadas. A primeira etapa foi realizada para se determinar os melhores parâmetros para a investigação dos efeitos dos surfactantes no processo de eletrocoagulação.

Na segunda etapa do trabalho, iniciou-se a adição de surfactante em diferentes concentrações para microplásticos pristinos e envelhecidos. Nessa fase as análises foram feitas por gravimetria. As amostras foram filtradas e levadas para uma estufa, onde foram secas e, posteriormente, pesadas. Para preparar o ensaio, os papéis filtro qualitativo, da marca Qualy – 15 cm de diâmetro, foram secos em estufa por 2 horas e depois pesados. O glitter foi coletado do fundo do reator após o tratamento e 5 min de flotação. Os filtros com o microplástico foram levados para a estufa por 2 horas e depois pesados. Com a finalidade de saber a remoção de microplástico em cada experimento utilizou-se a seguinte fórmula:

$$P_f = P_{filtro+glitt} - P_{filtro}$$

$$R(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

Sendo "P_f" a diferença entre o peso do filtro com o glitter e apenas o filtro, "P_i" é a quantidade inicial de glitter colocada no experimento, a qual era fixa em 0,2 g/L, ou seja, 0,4 gramas, visto que foram utilizados 2 litros de água destilada em cada experimento. R é a porcentagem de glitter flotado, ou seja, que foi removido no processo de eletrocoagulação.

Outra análise realizada na segunda fase de experimentos foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV), feita no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic Instituto de Física - Universidade Federal de Goiás, foi analisado as concentrações de 0 ppm e 100 ppm. Também foi feita análise de potencial zeta, realizada no Laboratório de nanobiotecnologia do Instituto de Ciências Biológicas (ICB) da Universidade de Brasília (UNB). Para realizar a análise utilizou-se o equipamento Zetasizer, nano ZS90 da Malvern. Foram analisadas as concentrações de 0, 10, 30, 50 e 100 ppm.

A fim de definir os parâmetros base para o processo de eletrocoagulação foi utilizado um planejamento experimental simples com dois níveis, três fatores e dois pontos centrais ($2^3 + 2$) gerando um total de 10 experimentos, que foram realizados em duplicata. Os parâmetros escolhidos foram tempo de funcionamento do reator, pH e corrente elétrica. Os dois níveis de tempo foram 10 e 30 minutos (ELKHATIB, D. et al., 2021), de pH foram 3 e 5 (ZANG, Y. et al., 2020) e de corrente elétrica foram de 0,6 e 2 amperes (ELKHATIB, D. et al., 2021). Os valores para a corrente elétrica foram fixados analisando a condutividade elétrica. A escolha de pH mais baixos foi para ocorrer a formação de pouca quantidade de precipitado, observando o gráfico de solubilidade do alumínio em solução aquosa (GARCIA-SEGURA, S. et al., 2017).

Para a realização dos experimentos, fixou-se alguns parâmetros de funcionamento. Foi utilizado um volume de 2 litros para os experimentos. A eficiência de remoção de microplástico tem variância insignificante na faixa de 100 mg/L a 1000 mg/L, com isso optou-se por usar uma concentração de glitter de 200 mg/L (OLIVEIRA, T. L., 2022). Os eletrodos foram conectados dois a dois por uma barra de ferro, que não ficava submersa, duas placas funcionavam como polo positivo e duas funcionavam como polo negativo. Essas placas eram intercaladas, seguindo o modelo monopolar em conexão em paralelo (GARCIA-SEGURA, S. et al., 2017). O distanciamento dos eletrodos foi mantido em 2 cm (SHEN, M. et. al., 2022) (AKARSU, C. et al., 2021).

Após a primeira etapa, escolheram-se valores fixos para o pH, a corrente e o tempo de funcionamento do reator e iniciou-se a adição de diferentes concentrações de surfactante não-iônico e aniônico. As dosagens de tensoativos utilizadas foram de 0, 10, 30, 50 e 100 ppm. Nesse estágio, os experimentos foram feitos com glitteres de PVC pristinos e envelhecidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa inicial, os experimentos foram realizados em duplicata, os resultados colocados no Excel e foi verificado a variância, o desvio padrão e o coeficiente de variação. Como o coeficiente de variação de todos os ensaios ficaram abaixo de 10%, ocorreu baixa dispersão entre os resultados, podendo considera-los homogêneos. Uma tabela com o pH final médio e a remoção média para cada experimento foi criada para facilitar a visualização dos resultados.

Tabela 1 – Média dos resultados de pH final e remoção de microplástico das duplicatas.

Exp.	pH	t. (min)	i(A)	pH final	Remoção (%)
1	3	10	0.6	4.7	59.2
2	5	10	0.6	8.0	52.1
3	3	30	0.6	5.2	86.8
4	5	30	0.6	8.5	84.3
5	3	10	2	7.5	87.6
6	5	10	2	8.5	73.7
7	3	30	2	8.3	81.5
8	5	30	2	8.5	90.3
9	4	20	1.3	8.3	86.1
10	4	20	1.3	8.4	86.0

Fonte - Autores

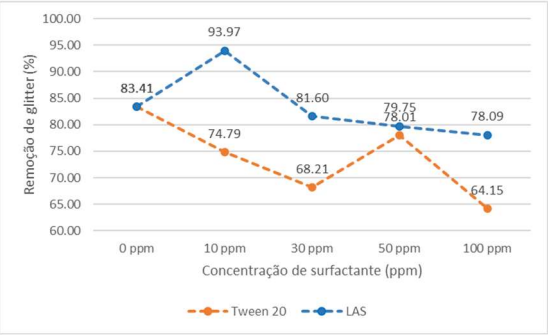
As menores remoções foram com a corrente de 0.6 A e 10 minutos de funcionamento, atingindo no máximo 60% de eficiência, porém ao passar para meia hora de funcionamento a porcentagem de remoção aumentou, chegando a aproximadamente 85%. Com a corrente de 2 A os resultados foram mais próximos, entre 70 a 90%. Para o ponto médio, a remoção foi de 86%. A combinação de parâmetros que obteve o melhor resultado foi com pH de 5, 30 minutos de funcionamento e corrente de 2 ampères, atingindo uma remoção de 90%, fato esperado, visto que com uma maior corrente e maior tempo há uma maior liberação de coagulante na solução tratada.

Em relação ao peso das placas, comparou-se apenas os pontos extremos, pois o tempo de funcionamento e o pH eram os mesmos. Com a corrente elétrica de 0.6 amperes a perda de massa média foi de 0.013 g/min., já para a corrente de 2 amperes a redução foi de 0.034 g/min., houve um aumento considerável na perda de alumínio com o aumento da corrente, tendo uma elevação de, aproximadamente, 165%.

Após a análise desses resultados, para a segunda fase, fixaram-se os parâmetros em pH de 3, tempo de funcionamento de 10 minutos e corrente elétrica de 0,6 amperes. Apesar da melhor remoção de microplásticos ser com o pH de 5, 30 minutos de funcionamento e 2 amperes de corrente, optou-se por não usar esses valores pois estava ocorrendo o processo de varredura, visto que o pH aumentava para além de 7.

Após a verificação de homogeneidade dos dados, criou-se um gráfico para comparar a remoção média, em porcentagem, ao se variar a quantidade e tipo de tensoativo presente no reator.

Gráfico 1: Comparação da remoção em porcentagem dos microplásticos em função da quantidade de Tween 20 e LAS.



Fonte 2: Autores

Quando se adiciona Tween 20 no reator, a remoção de microplástico por flotação na eletrocoagulação diminui. A porcentagem de remoção apresenta queda com a utilização de 10 e 30 ppm, contudo com a concentração de 50 ppm há um aumento nessa porcentagem, no entanto não ultrapassa o valor do tratamento sem nenhum tipo de surfactante. Sendo o surfactante Tween 20, não iônico ele atrapalha a coagulação por repulsão estérica, ou seja, a calda hidrofóbica se gruda ao microplástico, que é hidrofóbico, deixando sua cabeça hidrofílica para fora,

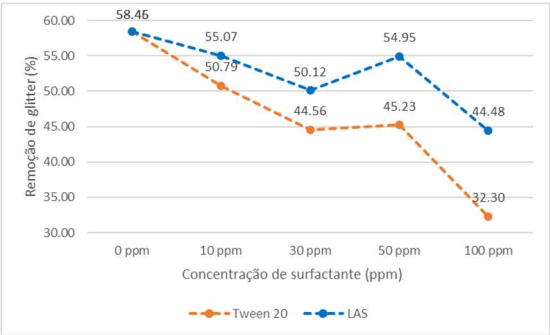
formando uma espécie de escudo em volta do PVC, impedindo sua agregação, no entanto em concentrações mais elevadas de tensoativo essa camada protetora pode se tornar menos eficaz, visto que as moléculas de surfactante podem começar a se agregar, deixando os microplásticos livres para serem coagulados (MISHRA, M. K. et al., 2007). Com 100 ppm a remoção volta a cair, sendo essa a porcentagem mais baixa encontrada, essa melhora na remoção em 50 ppm e piora com 100 ppm deve ser devido a um ponto de inflexão na eficiência da camada de repulsão estérica. Houve uma queda de aproximadamente 6,5% para 50 ppm e de 23,1% para 100 ppm. Já com o uso de LAS ocorreu um aumento da remoção de microplástico ao usar a concentração de 10 ppm, porém a partir de 30 ppm a porcentagem de remoção é menor do que quando não há presença de surfactante. O valor mais baixo de remoção ocorreu com a concentração de 100 ppm. O aumento ocorrido foi de, aproximadamente, 12,7% e a maior diminuição foi de cerca de 6.4%. Esse aumento é, de uma certa maneira, esperado, visto que alguns estudos mostraram uma possível melhora de remoção de microplástico pois a adição de surfactante torna a suspensão de água e microplástico mais uniforme, podendo facilitar o contado do glitter com o coagulante (SHEN, M. et. al., 2022).

Comparando os efeitos do Tween 20 e do LAS, verifica-se que o primeiro apresenta queda de eficiência desde a dosagem mínima de surfactante, que é de 10 ppm, ao contrário do LAS, que apresenta melhora no tratamento. Com as dosagens mais altas ambos apresentam prejuízo no tratamento da água com microplástico, sendo que a concentração de 100 ppm é o pior valor obtido para os dois tensoativos. No entanto a queda ocorrida para o Tween 20 é maior que para o LAS, tais resultados vão ao encontro daqueles obtido por XIA et al. (2020), que constatou que a influência negativa do Tween 20 no processo de remoção de microplástico por meio da coagulação química é maior que a apresentada pelo LAS.

3.3 Etapa 2 com microplástico envelhecido

Após a verificação de homogeneidade dos dados, criou-se um gráfico para comparar a remoção média, em porcentagem, ao se variar a quantidade e tipo de tensoativo presente no reator.

Figura 2 - Comparação da remoção em porcentagem dos microplásticos degradados em função da quantidade de Tween 20 e LAS.



Fonte 3: Autores

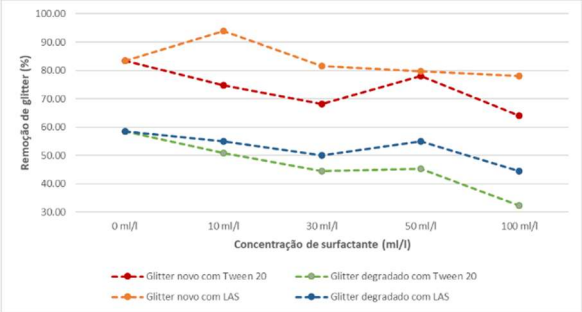
A remoção de glitter degradado na presença de Tween 20 na concentração de 10 ppm cai aproximadamente 8% em relação ao experimento sem surfactante, para 30 ppm, há uma diminuição de quase 14%, no entanto, ocorre uma pequena melhora na remoção de MP na concentração de 50 ppm que tem uma queda de 13% em relação a concentração de 0 ppm, porém quando se tem 100 ppm a remoção cai expressivamente em 26,2%. Com o tensoativo LAS, a remoção de MP também cai. Para a concentração de 10 ppm há uma queda de 3,4% em relação ao tratamento sem surfactante, já para 30 ppm tem-se uma queda de 8,4%. Porém com a concentração de 50 ppm há uma melhora na remoção, contudo essa ainda fica abaixo da porcentagem com 0 ppm, tendo uma queda de 3,5% em relação ao procedimento sem surfactante. Já com 100 ppm há um decréscimo de 14% na remoção. Comparando a remoção de micropartículas envelhecidas na presença de Tween 20 e LAS percebe-se um desenho de curva similar, no entanto a queda na remoção com o surfactante não-iônico é maior do que com o tensoativo aniônico. A diferença existente na curvatura do gráfico está, principalmente, na variação do percentual entre as concentrações de 30 ppm e 50 ppm, em que houve um aumento de remoção maior no LAS do que no Tween 20. O pior resultado de remoção para os dois tipos de surfactantes foi em 100 ppm, para o LAS, houve uma remoção de 44% e para o Tween 32, 3%, uma diferença de quase 12%, fato que vai de acordo com os estudos de XIA et al. (2020), os quais verificaram que o tensoativo não iônico era mais prejudicial para o processo de coagulação

química do que o surfactante iônico. Analisando o gráfico percebe-se que quanto maior a concentração de surfactante maior fica a diferença entre a remoção de MP na presença de Tween 20 e LAS, por exemplo com 10 ppm, tem-se menos de 5% de variação, já na concentração mais alta a diferença chega a mais de 10%.

3.4 Comparação das curvas de Tween 20 e LAS no microplástico pristino e envelhecido

Criou-se um gráfico com as quatro curvas geradas pelos experimentos com a finalidade de facilitar a comparação entre os resultados encontrados.

Gráfico 3- Comparação entre a remoção de microplástico intacto e degradado na presença de Tween 20 e LAS

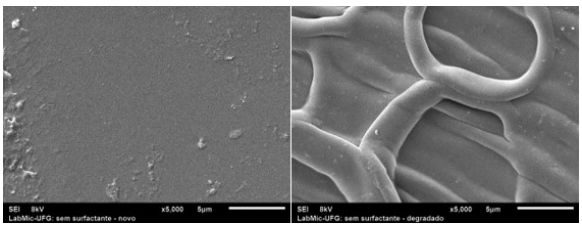


Fonte 8: Autor

A remoção do microplástico que sofreu atuação de radiação UV é prejudicada não só na presença dos dois tipos de tensoativo, mas também sem nenhum tipo de surfactante. Também é possível verificar que que as curvaturas vão se tornando semelhantes quanto menor é a remoção de micropartículas de plástico, por exemplo a curva com melhor eficiência é a do plástico novo na presença de LAS, que inclusive apresenta uma elevação na remoção quando há 10 ppm de tensoativo, já as outras curvaturas seguem o mesmo padrão, ou seja, caem com a concentração de 10 e 30 ppm, sobem um pouco na quantidade de 50 ppm, sem ultrapassar o valor sem surfactante, e voltam a cair em 100 ppm. Em relação ao aumento da remoção na concentração de 50 ppm observa-se que quanto mais para baixo o gráfico, isto é, quanto pior a remoção de MP, menor é o aumento sofrido, sendo que na última curva, a mais baixa do gráfico, a diferença entre 30 ppm e 50 ppm é bem pequena, sendo quase uma reta sem inclinação.

Com o objetivo de comparar as modificações na superfície dos microplásticos intactos e degradados por radiação UV, colocou-se lado a lado imagens com aproximação de 5000 vezes do glitter sem a utilização de surfactantes no processo de eletrocoagulação. Na figura 3.5.1 tem-se a comparação da superfície do MP pristino e envelhecido sem surfactante, respectivamente.

Figura 4. Comparação por MEV da superfície do microplástico pristino (esquerda) e envelhecido (direita) sem a adição de surfactante



Fonte: Autores

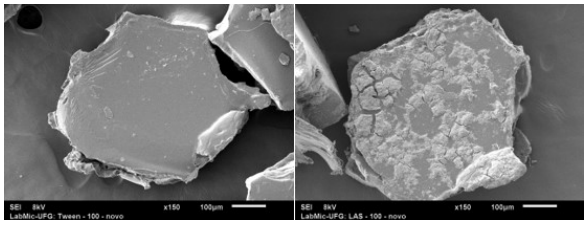
A superfície do microplástico fica mais rugosa após a degradação por radiação UV, fato que vai de encontro com o estudo de GUAN et al. (2022) que verificaram que a superfície antes lisa ganhou rachaduras após a exposição a raios UV e segundo os autores ocorreu modificação na cor, evento que também aconteceu com os glitteres do presente trabalho como mostra a Figura 3.5.2

Figura 5: Comparação entre o glitter pristino (esquerda) e envelhecido (direita) por radiação UV

Fonte: Autores

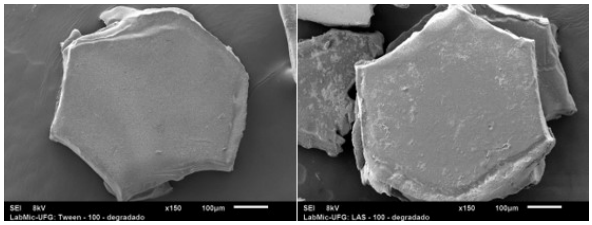
Na Figura 6 tem-se a comparação entre o MP pristino na presença de 100 ppm de surfactante aniônico LAS e não iônico Tween 20 com um aumento de 150 vezes e na Figura 5 com o MP envelhecido.

Figura 6. Comparação entre MP pristino na presença do surfactante Tween 20 (esquerda) e LAS (direita)



Fonte: Autores

Figura 7 Comparação entre MP envelhecido na presença do surfactante Tween 20 (esquerda) e LAS (direita)



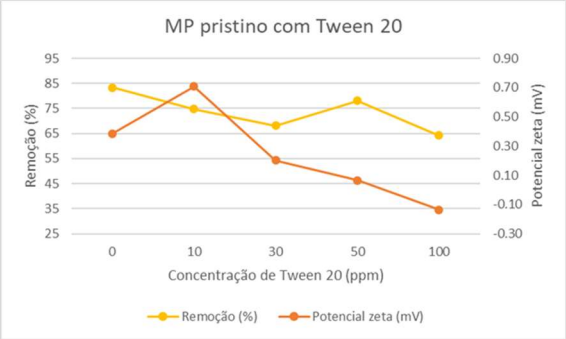
Fonte: Autores

Verifica-se que a superfície do glitter pristino e envelhecido na presença de Tween 20 está relativamente limpa, ao contrário da superfície do microplástico na presença de LAS, que apresenta uma camada com uma espécie de espuma. Para o MP envelhecido, a camada de sujidade é menor que para o pristino, na presença de LAS. Tal fato pode ser explicado devido ao microplástico de PVC possuir uma carga negativa e ser atraído pelos íons positivos de alumínio, formando uma camada positiva envolta do plástico e como o tensoativo LAS é aniônico, com carga negativa, é possível que o glitter atraia o surfactante para si, evento que não acontece com o Tween 20, visto que ele não possui carga. Isso é confirmado por Gong et al. (GONG, Y.Y. et al., 2020) que verificaram que a presença de um surfactante iônico poderia aumentar consideravelmente a capacidade de microplásticos de PVC adsorverem poluentes com cargas opostas, segundo os autores a adsorção de azul de metileno aumentou de 172 para 4417 ppm quando havia influência de dodecil benzeno sulfonato de sódio, o LAS, já os tensoativos não iônicos impediram a adsorção de poluentes com cargas positivas e negativas devido à resistência estérica das cadeias de polietilenoglicol hidrofílico.

Para o MP envelhecido, a camada de sujidade é menor que para o pristino na presença de LAS, isso pode ser explicado devido ao fato do potencial zeta dos microplástico diminuir quando envelhecidos por radiação UV (GUAN, Y. et al., 2022).

As figuras 8, 9 e 10 mostram a remoção e o potencial zeta na presença de Tween 20 para o MP pristino, com LAS para o MP pristino, com Tween 20 para MP degradado e LAS com MP degradado, respectivamente.

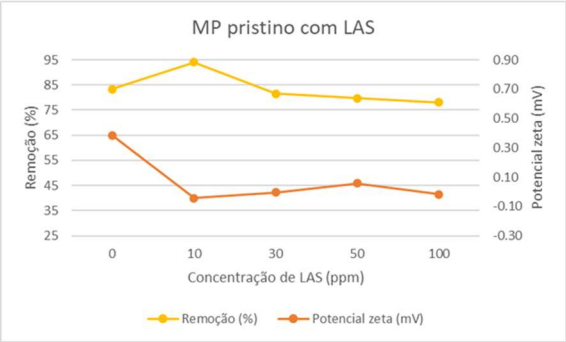
Figura 8 - Remoção e potencial zeta na presença de Tween 20 para MP pristino



Fonte: Autores

Na Figura 8 tem-se a linha de remoção do glitter pristino na presença de Tween 20 e o potencial zeta, como o Tween 20 é não iônico, ele funciona através da estabilização estérica, nesse caso, o grupo hidrofílico fixa-se na camada externa da partícula atraindo a água para seu redor criando uma barreira protetora que impede a coagulação (MEI, L. et al., 2009), com uma pequena concentração de Tween 20 esse efeito não foi tão intenso, visto que o potencial zeta no glitter elevou-se um pouco, no entanto com a adição de maior quantidade do tensoativo não iônico a carga na superfície do glitter foi ficando cada vez mais negativa, provavelmente devido ao aumento dessa espécie de proteção provocada pela estabilização estérica na superfície do glitter, esse fato explica a diminuição da remoção do glitter, visto que essa camada de proteção impede a agregação entre as partículas plásticas.

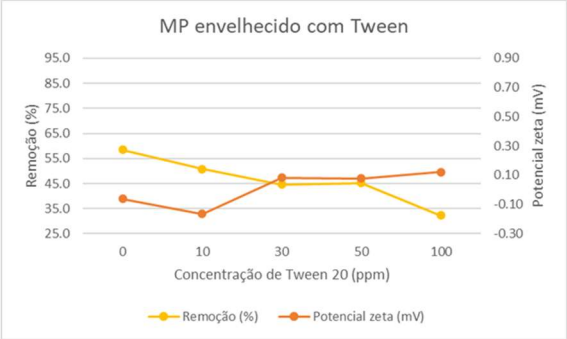
Figura 9- Remoção e potencial zeta na presença de LAS para MP pristino



Fonte: Autores

Na Figura 10 o glitter sem a presença de surfactante, tem valor positivo devido a agregação de Al^{+3} em sua superfície, com a adição de LAS ocorreu uma neutralização da carga do glitter, visto que esse tensoativo é aniônico. No primeiro momento, 10 ppm, ocorre uma melhora na remoção, fato explicado pela maior proximidade do potencial zeta ao valor zero, no entanto ao se adicionar maiores concentrações de LAS, o potencial zeta não se altera significativamente, porém a remoção de microplástico diminui, tal acontecimento pode ser ocasionado pela adsorção de tensoativo, que está em maior quantidade, promovendo uma repulsão estérica, ao criar uma barreira que impediu as partículas de entrem em contato e se grudem umas nas outras. Outra possível razão para a diminuição da remoção de glitter pode ser a redução das forças de van der Waals entre as partículas plásticas provocada pela camada de surfactante adsorvida promover a coagulação ou agregação.

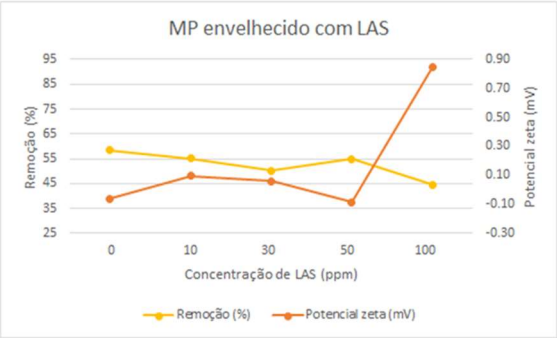
Figura 10 - Remoção e potencial zeta na presença de Tween 20 para MP envelhecido



Fonte: Autores

Na Figura 11 tem-se que com 10 ppm de tensoativo há uma pequena queda no potencial zeta e consequentemente uma redução na remoção do microplástico, porém com maiores concentrações de Tween 20 o potencial zeta se neutraliza e se eleva até mais ou menos o mesmo valor em módulo do potencial zeta da concentração de 10 ppm, no entanto a remoção de MP continua a decrescer, fato que se deve a formação da camada de proteção estérica em volta do glitter, em que a cauda hidrofóbica do Tween 20 se gruda ao microplástico de PVC, também hidrofóbico. Há uma grande diferença de percentual de remoção entre o MP pristino e envelhecido, como pode ser verificado na Figura 3.5.1, isso é devido a formação de maior área de adsorção no microplástico envelhecido por radiação UV, visto que com ao ter mais área de contato, mais surfactante se gruda a superfície do plástico ocasionando maior proteção estérica, fazendo com que ocorra menor agregação entre as partículas plásticas.

Figura 11 - Remoção e potencial zeta na presença de LAS para MP envelhecido



Fonte: Autores

Na Figura 11, ao se adicionar LAS ocorre queda na remoção, mesmo o potencial zeta estando próximo de 0, esse fato pode ser ocasionado pela adsorção hidrofóbica do LAS, que impede a agregação das partículas. O motivo da elevação da carga do glitter na concentração de 100 ppm é devido a formação de uma camada mais intensa de cabeças hidrofílicas negativas que envolvem o glitter e atraem o íons 〖Al〗^(3+). O glitter envelhecido e pristino na presença de LAS possuíam um potencial zeta próximo de zero, porém a remoção do primeiro é menor que do segundo, fato que pode ser explicado pela maior área de adsorção do glitter envelhecido que permite maior proteção estérica ao adsorver mais surfactante em sua superfície.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

No presente trabalho, analisou-se a influência do surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de Sódio, LAS, e do não iônico polissorbato 20, Tween 20, na remoção de microplástico de PVC pristino e envelhecido pelo método da eletrocoagulação. A queda de remoção em porcentagem entre o experimento sem surfactante e com 100 ppm de tenso ativo foi de 23% e 45% quando usado o Tween 20 no glitter pristino e envelhecido, respectivamente; e com a utilização do LAS a diminuição foi de 6% e 24%. A presença dos dois tipos de tensoativos afetou negativamente na aglutinação dos dois tipos de glitteres, no entanto o prejuízo foi maior para as micropartículas plásticas degradadas por radiação UV. Também ocorreu diferença na diminuição da remoção entre os tipos de surfactantes, quando se adicionou Tween 20 o prejuízo foi maior do que quando adicionado LAS, tanto para o microplástico pristino quanto para o envelhecido. Dentre todos os ensaios realizados apenas um promoveu melhora na remoção, quando se adicionou 10 ppm de LAS no processo de eletrocoagulação ocorreu um aumento de 12% em relação ao experimento sem nenhum tipo de tensoativo.

Diante o exposto, recomenda-se aprofundar os estudos sobre o efeito de surfactantes na remoção de microplástico por coagulação química, testando outros coagulantes

.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKARSU, C.; DENIZ, F. Electrocoagulation/Electroflotation Process for Removal of Organics and Microplastics in Laundry Wastewater. *Clean – Soil, Air, Water*, v. 49, 2021. Disponível em: <https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1002/clen.202000146>. Acesso em 30 out. 2021.

ELKHATIB, D.; ALMEIDA, M. A. A. L. S.; PAZ, G. S. C.; TEOTONIO, M. H. R.; GANDOLFI, L.; PRATESI, R.; HECHT, M.; ZANDONADI, R. P. Presence and Quantification of Microplastics in Urban Tap Water: A Pre-Screening in Brasilia, Brazil. *Sustainability*, v. 13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su13116404>. Acesso em: 01 de fev. 2022.

ELKHATIB, D.; OYANEDEL-CRAVER, V.; CARISSIMI, E. Electrocoagulation applied for the removal of microplastics from wastewater treatment facilities. *Separation and Purification Technology*, v. 276, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118877>. Acesso em: 26 de jan. 2022.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G; MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 801, pg. 267-299. 2017.

GONG, Y.Y.; ZHOU, J.J.; XIA,Y.; LI, Z.J.; ZENG, E.Y. Strong influence of surfactants on virgin hydrophobic microplastics adsorbing ionic organic pollutants. *Environmental Pollution*, v. 265, 2020. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115061>. Acesso em: 08 nov. 2021.

GUAN, Y.; GONG, J.; SONG, B.; LI, J.; FANG, S.; TANG, S.; CAO, W.; LI, Y.; CHEN, Z.; YE, J.; CAI, Z. The effect of UV exposure on conventional and degradable microplastics adsorption for Pb (II) in sediment. *Chemosphere*, v.286, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131777. Acesso em: 01 jun. 2022.

HERNADEZ, E.; NOWACK, B.; MITRANO, D. M. Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing. *Environmental Science and Technology*, v. 51, i. 12, 2017. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/acs.est.7b01750>. Acesso em 08 nov. 2021.

HU, T.; SHEN, M.; HUANG, W.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y. Removal of microplastics from wastewater with aluminosilicate filter media and their surfactant-modified products: Performance, mechanism and utilization. *Chemical Engineering Journal*, v.1, part.1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129918>. Acesso em: 02 nov. 2021.

KLEIN, S.; WORCH, E.; KNEPPER T.P. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environ. Sci. Technol*. V. 49, 2015. Diponível em: < https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.est.5b00492>. Acesso em: 01 de jul. 2021.

LI, X.; YONEDA, M.; SHIMADA, Y.; MATSUI, Y. Effect of surfactants on the aggregation and stability of 〖TiO〗_2 nanomaterial in environmental aqueous matrices. *Science of The Total Environment*, v. 574, pg. 176-182, 2017. Disponível em:< https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.065>. Acesso em 16 de out. 2021.

MEI, L.H.I.; OLIVEIRA, J. M.. Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látices de acetato de vinila - vinil neodecanoato: influência nas propriedades de barreira à água. *Seção Técnica - Polímeros*, V. 19, 2009, DOI: https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100009.

MISHRA, M. K.; BISWAS, S. K. Surfactant-induced depletion flocculation of colloidal suspensions: effect of surfactant concentration. *Langmuir*, v. 23, 2007. DOI: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la0634767.

OLIVEIRA, T. L. Efeito do tween 20 e alquilbenzeno sulfonato linear na coagulação de microplástico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) - *Universidade Federal de Goiás*. Goiânia, p.75. 2022.

PERREN, W.; WOJTASIK, A.; CAI Q. Removal of Microbeads from Wastewater Using Electrocoagulation, *ACS Omega*, V. 3, 2018. Disponível em: < https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02037>. Acesso em: 23 de ago. 2021.

SHEN, M.; ZHANG, Y.; ALMATRAFI, E.; HU, T.; ZHOU, C.; SONG, B.; ZENG, Z.; ZENG, G. Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal*, v.428, 2022. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131161>. Acesso em 30 out. 2022.

SWAPNIL, M.P.; RANE, N.R.; BANKOLE, P.O.; KRISHNAIAH, P.; AHN, Y.; PARK, Y-K.; YADAV, K.K.; AMIN, M.A.; JEON, B-H. An assessment of micro- and nanoplastics in the biosphere: A review of detection, monitoring, and remediation technology. *Chemical Engineering Journal*, v. 430, part. 2, 2022. DOI:https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132913. Acesso em: 16 nov. 2021.

WANG, Q.; HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; SANTONI, M.; HULLE, S. V.; ROUSSEAU, D. P. L. Horizontal subsurface flow constructed wetlands as tertiary treatment: Can they be na effecient barrier for microplastics pollution*? Science of The Total Environmental*, v. 721, 2020. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137785>. Acesso em: 03 de fev. 2022.

WANG, X.; BOLAN, N.; TSANG, D. C. W.; SARKAR, B.; BRADNEY, L.; LI, Y. A review of microplastics aggregation in aquatic environment: Influence factors, analytical methods, and environmental implications. *Journal of Hazardous Materials,* v.402, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123496>. Acesso em 04 nov. 2021.

XIA, Y.; XIANG, X.M. ; DONG, K.Y.; GONG. Y. Y.; LI, Z. J. Surfactant stealth effect of microplastics in traditional coagulation process observed via 3-D fluorescence imaging. *Sci. Total Environ*., v. 729; 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138783>. Acesso em: 17 de out. 2021.

ZANG, Y.; LUO, Y.; GUO, X.; XIA, T.; WANG, T.; JIA, H.; ZHU, L. Charge mediated interaction of polystyrene nanoplastic (PSNP) with minerals in aqueous phase. *Water Research*, v. 178, 2020. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115861>. Acesso em: 03 de fev. 2022.