



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

RAÍ FREITAS VIEIRA

**ESTUDO DE UM SABONETE LÍQUIDO CONTENDO MICROESFERAS DE
POLIETILENO: CARACTERIZAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO, SEPARAÇÃO E
UTILIZAÇÃO DE MACAÚBA COMO ABRASIVO ALTERNATIVO**

RIO DE JANEIRO-RJ
FEVEREIRO 2020

Raí Freitas Vieira

**ESTUDO DE UM SABONETE LÍQUIDO CONTENDO MICROESFERAS DE
POLIETILENO: CARACTERIZAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO, SEPARAÇÃO E
UTILIZAÇÃO DE MACAÚBA COMO ABRASIVO ALTERNATIVO**

Projeto de Final de Curso submetido à banca convidada, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientadores:

Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

Bernardo Dias Ribeiro, D. Sc.

RIO DE JANEIRO-RJ
FEVEREIRO 2020

Vieira, Raí Freitas.

Estudo de um sabonete líquido contendo microesferas de polietileno: caracterização, quantificação, separação e utilização de macaúba como abrasivo alternativo. Raí Freitas Vieira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Marcelo Mendes Viana e Bernardo Dias Ribeiro.

1. Microplástico. 2. Polietileno. 3. Macaúba. 4. Fusão. 5. Projeto Final. (Graduação –

UFRJ/EQ). 6. Marcelo Mendes Viana, D. Sc. e Bernardo Dias Ribeiro, D. Sc. Estudo de um sabonete líquido contendo microesferas de polietileno: caracterização, quantificação, separação e utilização de macaúba como abrasivo alternativo. Raí Freitas Vieira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

**ESTUDO DE UM SABONETE LÍQUIDO CONTENDO MICROESFERAS DE
POLIETILENO: CARACTERIZAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO, SEPARAÇÃO E
UTILIZAÇÃO DE MACAÚBA COMO ABRASIVO ALTERNATIVO**

RAÍ FREITAS VIEIRA

Projeto De Final de Curso submetido à banca convidada, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Tatiana Fernandes de Oliveira, D. Sc.

Orientado por:

Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

Bernardo Dias Ribeiro, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, a minha família, Luiz Edmundo Vieira Filho, Andreia dos Passos de Freitas Vieira e Raíssa Freitas Vieira por sempre estarem à disposição e zelando por toda minha caminhada pela graduação.

Agradeço minha mãe Andreia por sempre me acolher nos momentos de tensão e oferecer os melhores conselhos para manter a calma e continuar trilhando o meu caminho.

Sou grato ao meu pai Luiz Edmundo por sempre estar disponível para conversar e em alerta às minhas idas e vindas da faculdade, preocupado com a minha ida a Universidade e a minha chegada em casa ao final do dia.

Agradeço minha irmã Raíssa por toda a motivação e carinho ofertado, apesar de ter construído uma nova família. Guardo cada palavra de motivação e cada crédito inserido me encorajando a não desistir.

Agradeço, de coração, a minha amiga Maria de Nathália Lira, mestre em Ciências com ênfase em Imunologia e Inflamação, por todo apoio desde 2014, quando nos conhecemos. Vivemos em países distantes e, mesmo assim, você nunca deixou de estar ao meu lado. Obrigado por ser essa grande amiga.

Gostaria de agradecer ao Prof. Felipe Valle, doutorando do PEQ/COPPE/UFRJ, pela disponibilidade e pela ajuda durante a realização do meu projeto final de curso.

Agradeço ao Técnico Leandro Matosinhos do Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LABTARE) por ceder seu tempo para realização das análises de COT. Gostaria de agradecer, também, ao Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) pela possibilidade de realizar as análises de COT.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Mendes Viana e ao meu coorientador Prof. Dr. Bernardo Dias Ribeiro por serem o espelho de profissionais e docentes que eu gostaria de levar para a vida toda. Cada pedaço e cada realização deste trabalho são reflexos de cada lição aprendida durante toda a minha graduação na Escola de Química. Sou grato por ter trilhado o meu caminho e o meu projeto ao lado de vocês.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

ESTUDO DE UM SABONETE LÍQUIDO CONTENDO MICROESFERAS DE POLIETILENO: CARACTERIZAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO, SEPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE MACAÚBA COMO ABRASIVO ALTERNATIVO

Raí Freitas Vieira

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof. Marcelo Mendes Viana e Prof. Bernardo Dias Ribeiro.

Os microplásticos são partículas menores que 5 mm e maiores que 1 μm , as quais se tornaram um alarme global somente a partir do final do século XX. Desde os anos 70, quando cientistas tomaram nota da primeira ocorrência de partículas plásticas no mar dos Sargaços, têm-se realizado estudos em torno do tema, porém, os dados e pesquisas sobre o assunto ainda estão em fluxo ascendente e pouco se conhece sobre o impacto parcial, ou total, que estas partículas podem causar ao planeta e ao ecossistema. Devido a maior conscientização pública e governamental de diversos países, os microplásticos têm encontrado restrições, sendo sugeridas novas alternativas biodegradáveis para a sua substituição. Como forma de entender melhor e auxiliar futuros estudos sobre o assunto, este trabalho tem por objetivo buscar e levantar dados a respeito de um sabonete líquido industrial que contém microesferas de polietileno em sua composição, genericamente denominado de “L”, que é utilizado por uma empresa de reparo de motores aeronáuticos. De acordo com as análises realizadas, verificou-se que os microplásticos se assemelham a microfragmentos com comprimento médio de $195,2 \pm 100,9 \mu\text{m}$ e densidade média de $0,9416 \pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$, sendo classificados como polietileno de alta densidade (PEAD). Por gravimetria, determinou-se a presença de 4,90% p/p de microplásticos no sabonete líquido “L”. Também foram realizados processos de centrifugação e filtração por membrana (porosidade de 0,2 μm) para separar os microplásticos do sabonete, constatando o método de filtração como o mais eficiente, o que foi verificado visualmente por MEV e confirmado por análise térmica devido à ausência da fusão do PE. Por comparação do sabonete líquido “L” com outro sabonete industrial líquido, genericamente denominado de “A”, verificou-se que o primeiro apresentava DQO efetiva superior ao segundo sabonete, impactando mais no meio aquático. Além disso, pela adição de macaúba no sabonete líquido “L” filtrado, produziu-se um sabonete com 0,53% de carbono renovável, o que o diferencia do sabonete líquido “L” convencional, que possui 4,20% de carbono não-renovável, oriundo das microesferas de polietileno, as quais persistem, degradam lentamente no meio ambiente e são vetores de poluentes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo Principal	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3. MOTIVAÇÃO	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1. Plásticos	7
4.2. Partículas Plásticas	8
4.3 Origem dos Microplásticos	10
4.3.1. Microplásticos Primários	10
4.3.2. Microplásticos Secundários	10
4.4. Origem e Ocorrência de Detritos Plásticos na Biosfera	11
4.5. Efeitos nos Organismos e Ocorrência em Seres Vivos	12
4.6. Esfoliação e Esfoliantes	17
4.6.1. Esfoliantes Físicos Sintéticos	17
4.6.2. Esfoliantes Físicos Naturais	18
4.7. Legislação sobre Microplásticos no Brasil	20
4.7.1. Proposta PL 6528/16	21
4.7.2. Lei 8090/2018	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.1. Obtenção dos Materiais	23
5.2. Caracterização do Sabonete Líquido “L” e de suas Microesferas de PE	24
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	24
5.2.2. Análise Térmica	26
5.3. Quantificação Mássica das Microesferas Encontradas no Sabonete Líquido “L” por Método Gravimétrico	28
5.3.1. Primeira Etapa: Separação e Preparação dos Materiais de Laboratório ..	28
5.3.2. Segunda Etapa: Preparo das Amostras de Sabonete Líquido	29
5.3.3. Terceira Etapa: Filtragem e Quantificação Mássica das Microesferas	29
5.4. Separação das Microesferas do Sabonete Líquido “L”	31
5.4.1. Processo de Centrifugação	31
5.4.2. Processo de Filtração utilizando Seringa e Membrana de PVDF	31
5.5. Avaliação dos Processos de Separação das Microesferas do Sabonete Líquido “L”	32

5.5.1. Avaliação do Processo de Centrifugação utilizando MEV e Análise Térmica.....	32
5.5.2. Avaliação do Processo de Filtração utilizando MEV e Análise Térmica ...	33
5.6. Preparo do Abrasivo de Macaúba e sua Mistura com o Sabonete Líquido “L” Filtrado.....	33
5.7. Identificação dos Possíveis Impactos Gerados no Uso dos Sabonetes Líquidos “A”, “L” e “L” Filtrado com Adição de Macaúba.....	34
5.7.1. Demanda Química de Oxigênio Estimada	34
5.7.2. Uso de Carbono Fóssil	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
6.1. Caracterização do Sabonete Líquido “L” e suas microesferas de PE	38
6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
6.1.2. Análise Térmica	42
6.2. Quantificação Mássica das Microesferas Encontradas no Sabonete Líquido “L” por Método Gravimétrico.....	49
6.3. Avaliação dos Processos de Separação das Microesferas do Sabonete Líquido “L”	50
6.3.1. Avaliação do Processo de Centrifugação utilizando MEV e Análise Térmica.....	50
6.3.2. Avaliação do Processo de Filtração utilizando MEV e Análise Térmica ...	53
6.4. Identificação dos Possíveis Impactos Gerados no Uso dos Sabonetes Líquidos “A”, “L” e “L” Filtrado com adição de Macaúba	56
6.4.1. Demanda Química de Oxigênio Estimada	56
6.4.2. Uso de Carbono Fóssil	56
7. CONCLUSÕES	58
8. SUGESTÃO	60
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A produção global de plásticos de 1950 até 2014.....	3
Figura 2: A relação prevista de plásticos comparada aos peixes no oceano (por peso)	3
Figura 3: Representação gráfica dos tamanhos padronizados por categoria dos pedaços de plástico.....	9
Figura 4: Representação gráfica da aparência dos tipos de microplásticos.....	9
Figura 5: Vias potenciais de transporte de detritos plásticos e suas interações biológicas	13
Figura 6: Número total de grupos funcionais poliméricos e polímeros comumente utilizados na indústria de cosméticos	18
Figura 7: Características químicas e perfil de utilização de partes do fruto da macaúba representadas em termos de porcentagem em base seca.....	20
Figura 8: Fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho.	23
Figura 9: Amostras dos sabonetes líquidos “L” (superior) e “A” (inferior).	23
Figura 10: Diagrama Boxplot e suas medidas.....	25
Figura 11: Béqueres e papéis de filtro de abertura de 20 µm.	28
Figura 12: Béqueres 1-B a 3-B (na frente) com cerca de 1 g de sabonete líquido “L”.	29
Figura 13: Filtração utilizando bomba a vácuo (A), funil de buchner (B), kitasato (C) e solução diluída de sabonete líquido “L” (D).	30
Figura 14: Membranas de microfiltração <i>Chromafil® Xtra PVDF-20/25</i> (esquerda) e seringa com o material filtrado retido no compartimento de microfiltração (direita)...	32
Figura 15: Aspecto das fibras de macaúba (esquerda) e do material abrasivo produzido (direita).	33
Figura 16: Adição de abrasivo de macaúba no sabonete líquido “L” filtrado (esquerda) e o sabonete líquido “L” homogeneizado com o abrasivo alternativo (direita).	34
Figura 17: Micrografias eletrônicas para o sabonete líquido “L” nas ampliações de 50x, 100x, 250x e 500x.	38
Figura 18: Micrografias eletrônicas para as microesferas de PE.	39
Figura 19: Micrografias eletrônicas para duas microesferas diferentes ampliadas 1000x.	40

Figura 20: Microesferas identificadas e contadas pelo <i>software</i> de imagem.	40
Figura 21: Curva de distribuição de tamanho das microesferas.....	41
Figura 22: Diagrama Boxplot (direita) e curva de distribuição de tamanho (esquerda) das microesferas de PE.	42
Figura 23: Curvas TG, DTG e DSC para o “L” analisado em atmosfera de N ₂	43
Figura 24: Curvas TG, DTG e DSC para as microesferas de PE analisadas em atmosfera de N ₂	44
Figura 25: Curvas DSC para o PEBD, PEAD e misturas contendo PEBD/PEAD iguais a 50/50, 75/50 e 90/10.	45
Figura 26: Relações entre entalpia de fusão e temperatura de pico de fusão com a densidade no PE.	47
Figura 27: Dados de densidade calculados com as relações entre entalpia de fusão e temperatura de pico de fusão com a densidade no microplástico.	48
Figura 28: Eppendorfs após o processo de centrifugação do sabonete líquido “L”...	50
Figura 29: Micrografias eletrônicas da parte superior (esquerda) e da parte inferior (direita) do <i>eppendorf</i>	51
Figura 30: Curvas TG, DTG e DSC para a parte superior (A) e inferior (B) do <i>eppendorf</i>	52
Figura 31: Micrografias eletrônicas para o sabonete líquido “L” filtrado utilizando Seringa e Membrana de PVDF.	53
Figura 32: Micrografias eletrônicas para o material retido (microesferas de PE) sob a superfície da membrana PVDF. Ampliações no círculo da micrografia com zoom de 50x.	54
Figura 33: Curvas TG, DTG e DSC para o sabonete líquido “L” filtrado (A) e para o material retido na membrana PVDF (B). (marcação dos pontos).....	55
Figura 34: Análise imediata para o abrasivo de macaúba.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de Plásticos Usados Comumente, Principais Aplicações e Densidade Relativa.	8
Tabela 2: Principais Fontes de Microplástico Primário e Secundário.....	11
Tabela 3: Ocorrência de detritos plásticos em corpos d'água.	12
Tabela 4: Ocorrência de ingestão plástica em aves marinhas.	14
Tabela 5: Ocorrência de enredamentos em diversas espécies devido aos detritos plásticos.	16
Tabela 6: Massas de Sabonete Líquido “L” adicionadas nos béqueres 1-B, 2-B e 3-B.	29
Tabela 7: Massa de sabonete líquido utilizada em 100 mL de água.....	35
Tabela 8: Massa dos béqueres e papéis de filtro com e sem as microesferas de PE.	49
Tabela 9: Valores de COT e DQO para soluções simuladas de sabonetes líquidos “L” filtrado e “A”.	56

1. INTRODUÇÃO

O plástico é um material de origem sintética, polimérico, orgânico, facilmente moldável e com alto peso molecular, formado por uma ou mais unidades menores, os monômeros.

Com relação aos plásticos de origem sintética, em 1906, Leo Hendrick Baekeland patenteou o que seria o primeiro plástico totalmente sintético produzido a partir do ácido fórmico (formaldeído) com o fenol, a baquelita. Este composto polimérico é facilmente moldável e, devido a isso, ganhava destaque em cima do celuloide – polímero criado a partir da nitrocelulose e cânfora – além de ser mais barato para se produzir e dando destaque ao início da prosperidade do plástico. (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1993)

Após o bombardeamento de *Pearl Harbor* em 1941, a produção em massa de plásticos se tornou uma grande necessidade durante o período da segunda guerra mundial a fim de substituir vidro, alumínio e demais metais estratégicos (FREINKEL, 2011).

O desenvolvimento do nylon para utilização em paraquedas, o uso de politetrafluoretileno (PTFE) para máscaras antigás ou o uso de acrílico para substituir o vidro de aviões de guerra e submarinos são um dos principais exemplos de aplicação deste material durante a segunda guerra mundial (CRAWFORD E QUINN, 2017).

Com o cessar do período de guerras, houve transformações drásticas em relação ao preço dos polímeros e a criação e suspensão de empresas do ramo de polímeros no ano de 1946. De acordo com Crawford e Quinn (2017), o preço do policloreto de vinila (PVC) caiu drasticamente e as empresas *Distillers Company* (Britânica) e *B.F. Goodrich Chemical Company* (Americana) estabeleceram um acordo, resultando na formação do fabricante de pastas e suspensões de PVC chamada de *British Geon Limited*.

Segundo Crawford e Quinn (2017), além da queda de preço do PVC em 1946, no mesmo período, foi inserida nos Estados Unidos a utilização de recipientes para alimentos de polietileno, conhecido com o nome de *Tupperware*, desenvolvido por Earl Silas Tupper. Em paralelo a criação de Tupper, Jules Montainer desenvolveu e comercializou um recipiente de plástico que armazenava e liberava um antitranspirante ao ser apertado.

Com a notória popularidade que estes produtos obtiveram, o consumo destes materiais cresceu exponencialmente no ano de 1947, fazendo com que o plástico competisse diretamente com o vidro como recipiente de embalagem de bebidas e alimentos (CRAWFORD E QUINN, 2017).

Em 1990, após grande alarme e preocupação da geração de resíduos plásticos e do seu crescente processo de manufatura a partir da comercialização e do desenvolvimento de *blends* poliméricos e plásticos de engenharia, foi desenvolvido o primeiro plástico comercial biodegradável copolimérico de polihidroxibutirato (PHB) e polihidroxivalerato (PHV) pela empresa britânica ICI sobre o nome comercial de Biopol (CRAWFORD E QUINN, 2017).

O primeiro uso deste bioplástico foi para fabricação de recipientes de xampu na Alemanha. Demais aplicações, devido a sua biocompatibilidade humana, foram exploradas por estudiosos e cientistas, onde o biopolímero teve capacidade de atuar como um agente *delivery* de drogas e, também, em aplicações de suturas cirúrgicas (CRAWFORD E QUINN, 2017).

Apesar dos avanços e das alternativas sustentáveis para a indústria do plástico, a sua produção e seu respectivo consumo são exorbitantes e a sua reciclagem ainda não atinge níveis que garantam a sua estabilidade de produção e uso consciente.

A Figura 1 apresenta a produção global de plásticos do ano de 1950 até o ano de 2014. Nota-se um destaque de produção, claramente, para a China, com 26% de toda a produção global, seguida da Europa com 20% e Estados Unidos, Canadá e México, com 19% (CRAWFORD E QUINN, 2017).

É alarmante a necessidade da criação e desenvolvimento de políticas sustentáveis globais para a reciclagem e reuso destes materiais poliméricos. Cerca de 17% de todos os plásticos do mundo são reciclados, enquanto papel representa 60% e alumínio 69%. A taxa de reciclagem do plástico, comparada com a de papel e alumínio, é mais baixa devido ao encarecimento de cerca de 20% no processo de manufatura de reciclagem quando comparado com o processo de produção do plástico virgem, o que desencoraja práticas sustentáveis por parte das empresas (CRAWFORD E QUINN, 2017).

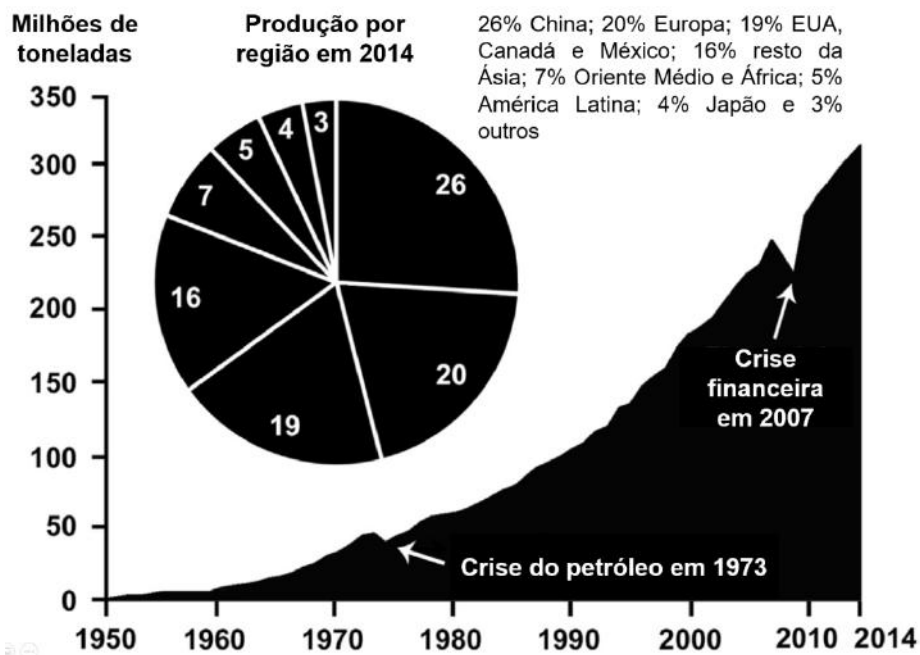


Figura 1: A produção global de plásticos de 1950 até 2014.

Fonte: Modificado de Crawford e Quinn (2017).

Outro ponto importante é que um plástico *commodity*, em média, pode ser reciclado cerca de três vezes devido à perda de propriedades do material por conta dos processos de aquecimento e remodelagem, pelos quais o plástico é submetido na reciclagem. Por conta disso, o polímero perde suas propriedades mecânicas e ópticas e acaba tendo seu uso dificultado ainda mais (CRAWFORD E QUINN, 2017).

Devido a isso, é esperado que a crescente contaminação do meio aquático com plásticos não biodegradáveis se mantenha, conforme é apresentado na Figura 2, e que atinja em 2050 uma razão mássica entre plástico e peixe de 1:1.

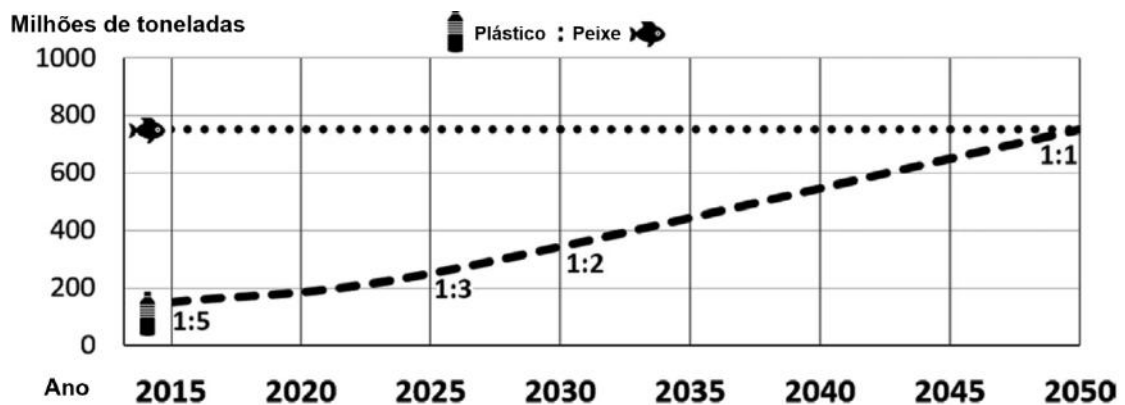


Figura 2: A relação prevista de plásticos comparada aos peixes no oceano (por peso)

Fonte: Modificado de Crawford e Quinn (2017).

Com relação aos microplásticos, o primeiro relato ocorreu somente em 1972, quando foram encontrados flutuando no Mar dos Sargaços pedaços de plásticos em escala micro (CARPENTER & SMITH, 1972).

O material encontrado, durante este período, foi apenas denominado de “partículas plásticas” e não teve mais citações até uma publicação no ano de 2004, surgindo o uso moderno do termo microplástico, onde pesquisadores se referiam a pequenas partículas de plástico que foram coletadas de praias e sedimentos de *Plymouth*, no Reino Unido. (THOMPSON, 2004).

O termo foi empregado, posteriormente, pela comunidade científica e definido pelo Comitê de Administração dos Oceanos Nacionais e da Atmosfera (*Committee of the National Oceanic and Atmospheric Administration-NOAA*) do Programa de Detritos Marinhos como sendo um plástico menor que 5 milímetros de comprimento. Atualmente, nenhum limite foi definido e imposto sobre materiais menores do que 5 milímetros e as definições presentes são ambíguas, o que tem sido difícil para comparações e reportagens de resultados (CRAWFORD E QUINN, 2017).

Assim sendo, neste trabalho será investigado um sabonete líquido industrial “L” com microesferas de polietileno (PE), com intuito de reportar a utilização de microplásticos na indústria, caracterizar o microplástico presente no sabonete líquido, propor e executar métodos de separação do microplástico presentes no sabonete e a posterior inserção de macaúba como material abrasivo alternativo derivado da biomassa no mesmo. Além disso, alguns impactos ambientais gerados devido ao uso de um sabonete líquido, genericamente denominado de “L”, serão comparados com aqueles gerados pelo uso de outro sabonete líquido industrial, genericamente denominado de “A”, o qual não possui microplásticos, visando apresentar os fatos que não corroboram com o uso de microplásticos nos produtos industriais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo principal investigar um sabonete líquido industrial, denominado genericamente de “L”, contendo microesferas de PE, o qual é utilizado em uma empresa de manutenção de motores aeronáuticos, visando minimizar o impacto ambiental no sistema de tratamento de efluentes sanitários com o descarte dos microplásticos gerados por esses produtos de higiene.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são destacados pelas seguintes etapas:

- i) Caracterizar o sabonete líquido “L” e suas microesferas de PE por:
 - a. Microscopia Eletrônica de Varredura, obtendo as dimensões dos microplásticos, sua distribuição de tamanho e dados estatísticos;
 - b. Técnicas de Análise Térmica como TG, DTG e DSC para estimar a cristalinidade, a densidade e posteriormente identificar o tipo específico de PE que compõem os microplásticos;
- ii) Quantificar a massa de microesferas de PE presentes no sabonete líquido “L”, mg PE/g de “L”, por método gravimétrico;
- iii) Separar as microesferas de PE por centrifugação e filtração em seringa com membrana PVDF
- iv) Avaliar os processos de separação por centrifugação e filtração utilizando MEV e Técnicas de Análise Térmica como TG, DTG e DSC;
- v) Identificar possíveis impactos ambientais gerados no uso dos sabonetes líquidos “L”, “A” e do sabonete líquido com macaúba, um material abrasivo renovável derivado da biomassa.

As informações obtidas auxiliarão na diminuição da ambiguidade de informações a respeito dos microplásticos, o que irá auxiliar futuras estudos a respeito de contaminação do meio ambiente por esses micropoluentes.

3. MOTIVAÇÃO

O interesse no desenvolvimento deste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), tendo como tópico principal o microplástico, se deu devido à vontade de estender a otimização de processos industriais que ocorreu durante o período de estágio obrigatório em uma indústria de reparo e manutenção de motores aeronáuticos.

Tendo uma estação de tratamento de efluentes sanitários com capacidade de atender a 3000 funcionários somada a recentes expansões da empresa no ano de 2019 e contratações prósperas por conta do avanço do setor de aviação, viu-se a necessidade de otimizar o processo sem que houvesse, de maneira imediata, uma implementação ou modificação que pudesse comprometer o crescimento da empresa.

Para isso, oportunidades de melhoria dentro da companhia foram exploradas, identificadas e sinalizadas para que ações fossem tomadas e o processo fosse otimizado de maneira rápida, simples e com a menor geração de custos.

A presença de um sabonete líquido com microesferas de PE foi uma das oportunidades exploradas, pois apresentava resíduos que eram impactantes ao meio aquático, implicavam negativamente em resultados que deveriam ser apresentados ao órgão ambiental responsável e que poderiam ser evitados de maneira simples, gerando benefícios para o meio ambiente e para a indústria.

Devido a essas observações e levantamentos, viu-se a possibilidade de investir na problemática e explorar o assunto de maneira otimista, próspera e que pudesse gerar resultados positivos para o meio ambiente e para a empresa.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Plásticos

Plástico é uma denominação genérica para um vasto número de compostos orgânicos sintéticos ou semissintéticos. São materiais que podem ser moldáveis quando maleáveis e podem obter forma quando enrijecido (ROCHA-SANTOS & DUARTE, 2017).

Segundo a definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), plástico é um “material polimérico que pode conter outras substâncias para aumentar a performance e/ou reduzir custos” (VERT et al, 2012).

Segundo Rocha-Santos e Duarte (2017), a palavra plástico é originada da palavra grega *plastikos* e significa “capaz de ser moldável” e *plastos* significa moldado. Outras características deste material incluem:

- i) Facilidade em manufaturar;
- ii) Baixo Custo;
- iii) Impermeável em água e em químicos;
- iv) Resistente à temperatura;
- v) Resistente à luz.

Graças às suas propriedades e características, os plásticos têm substituído materiais como papel, madeira, pedra, couro, metal, vidro, metais, cerâmicos, além de participarem na manufatura de diversos tipos de produtos finais, como carros, aviões, peças de computadores, utensílios de cozinha, dentre outros (ANDRADY & NEAL, 2009).

Apesar do grande benefício dos plásticos, o uso destes materiais sob a forma de materiais descartáveis, como por exemplo embalagens, tem levado a um acúmulo no meio ambiente. Estima-se que o plástico descartado constitui, aproximadamente, 10% do total do resíduo sólido municipal mundial (BARNES et al, 2009).

A Tabela 1 apresenta os tipos de plásticos comumente usados, suas principais aplicações e densidades relativas com respeito a água (razão da densidade do material com a densidade da água).

Tabela 1: Tipos de Plásticos Usados Comumente, Principais Aplicações e Densidade Relativa.

Tipo	Aplicação	Densidade Relativa (g/cm³)
Poliétileno de Baixa Densidade (PEBD)	Embalagens, containers, cortinas de banho, ladrilhos	0,91 – 0,93
Poliétileno (PE)	Sacolas de mercado, garrafas plásticas	0,91 – 0,96
Poliétileno de Alta Densidade (PEAD)	Recipientes de leite, frascos de detergente, tubulação	0,94
Poliestireno (PS)	Embalagens de sabonete, copos descartáveis, recipientes para comida, CDs, materiais de construção	1,05
Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	Eletrônicos, copos em máquinas automáticas, forros de geladeira	1,08
Policloreto de Vinila (PVC)	canos, caixilhos de janelas, pisos, cortinas de chuveiro	1,38
Polipropileno (PP)	Embalagens, tampas de garrafa, cordas, carpetes, equipamentos de laboratório, canudos	0,83 – 0,85
Poliâmidas (PA) (nylons)	Indústria têxtil, escovas de dente, linhas de pesca, setor automotivo	1,13 – 1,35
Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)	Instrumentos musicais, impressoras, monitores de computador, tubos de drenagem, equipamento de proteção	1,06 – 1,08
Polycarbonato (PC)	CDs, DVDs, materiais de construção, eletrônicos, lentes	1,20 – 1,22
Poliéster (PES)	Indústria têxtil	1,40
Politereftalato de Etileno (PET)	Garrafas de refrigerante, embalagens de comida, isolamento térmico, embalagens para medicamentos	1,38

Fonte: Rocha-Santos e Duarte (2017).

4.2. Partículas Plásticas

O termo “partícula plástica” é um termo inclusivo para pedaços de plásticos menores que 5 milímetros, incluindo microplásticos, mini-microplásticos e nanoplásticos.

Esta classificação pode ser visualizada pela Figura 3, com a representação gráfica das categorias dos pedaços de plástico e seus tamanhos padronizados.

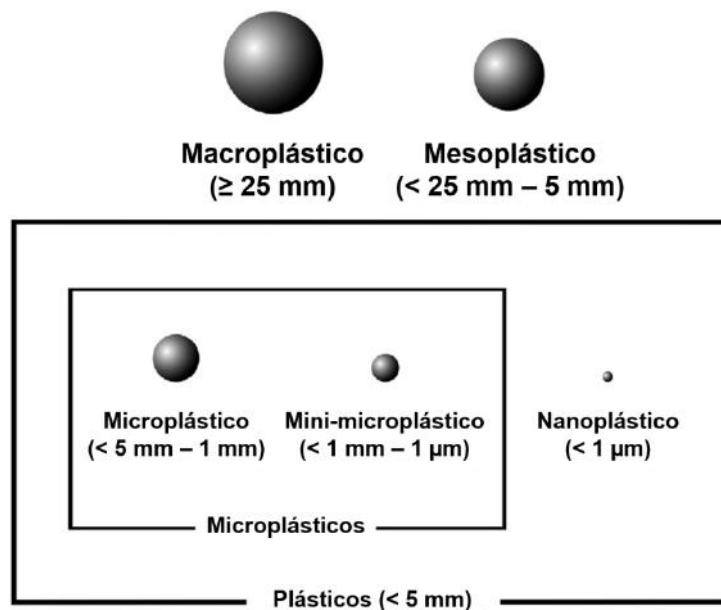


Figura 3: Representação gráfica dos tamanhos padronizados por categoria dos pedaços de plástico.

Fonte: Modificado de Crawford e Quinn (2017).

Os microplásticos também podem ser subdivididos em dez tipos que são estabelecidos de acordo com seus respectivos tamanhos e aparências, os quais são apresentados na Figura 4.

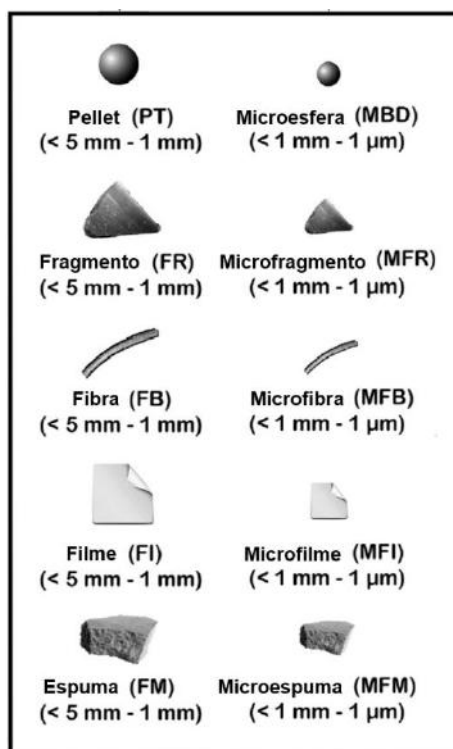


Figura 4: Representação gráfica da aparência dos tipos de microplásticos

Fonte: Modificado de Crawford e Quinn (2017).

4.3 Origem dos Microplásticos

Os microplásticos, como descrito no tópico anterior, são partículas de plástico que se encontram dentro de uma faixa de medida menor que cinco milímetros e maior que um micrômetro. Segundo Rocha-Santos e Duarte (2017), eles podem ser classificados, quanto a origem, como primários ou secundários.

4.3.1. Microplásticos Primários

Possuem origem de manufatura com comprimento e diâmetros estabelecidos durante o seu desenvolvimento para que possam ser utilizados em produtos de limpeza, higiene pessoal, pasta de dente, esfoliantes, medicamentos, drogas, dentre outros (COSTA *et al*, 2016).

Após o respectivo uso destes produtos contendo microplásticos, os mesmos são descartados na rede de esgoto e chegam aos oceanos sem o devido tratamento pelas estações de tratamento de esgotos (ETEs).

Outra fonte de microplásticos primários são os processos de fabricação de produtos plásticos a partir da matéria-prima particulada. Acidentes durante o manuseio, perda ou falhas de processo e a geração de resíduos durante a manufatura do plástico também pode fazer esses materiais se acumularem no meio ambiente (ROCHA-SANTOS & DUARTE, 2017).

4.3.2. Microplásticos Secundários

Os microplásticos secundários são o resultado da quebra de partículas de plástico maiores quando expostas a processos químicos, físicos e biológicos. Esses processos promovem a diminuição de integridade estrutural do plástico, tornando possível sua fragmentação em partículas menores que cinco milímetros (COSTA *et al*, 2016).

Segundo Rocha-Santos e Duarte (2017), a fragmentação de alguns materiais pode ocorrer antes deles entrarem no meio ambiente, por exemplo, o caso da fibra sintética que se fragmenta no processo de lavagem de roupas durante o atrito e a ação de compostos químicos.

A Tabela 2 apresenta as principais fontes de microplásticos primários e secundários.

Tabela 2: Principais Fontes de Microplástico Primário e Secundário.

Tipos	Fontes
Microplásticos Primários	Produtos de cuidados pessoais, como esfoliantes
	Produtos médicos específicos, incluindo polidor de dentes
	Indústria de abrasivos
	Fluidos de Perfuração
	Matéria-Prima para produção de plástico; Processo com subprodutos
Microplásticos Secundários	Manuseio inapropriado
	Lixo em geral, despejo de resíduos de plástico
	Abrasão em aterros e instalações de reciclagem
	Falta de cuidados no manuseio de equipamentos plásticos de pesca
	Lixo de embarcações gerados ou a respectiva disposição final depois de atividades recreacionais
	Material plástico presente em despejos orgânicos
	Pinturas contendo polímeros/abrasivos sintéticos durante a remoção de pinturas
	Polímeros usados em compósitos aditivos
	Fibras liberadas em produtos de higiene
Fibras liberadas de material têxtil sintético	

Fonte: Rocha-Santos e Duarte (2017).

O intemperismo é o processo mais importante que causa a fragmentação dos plásticos, sendo as praias o cenário ideal para a fragmentação plástica devido à presença de intemperismo químico e mecânico. Outro processo importante é a fotodegradação causada pela luz solar. A radiação ultravioleta da luz solar causa oxidação da matriz polimérica, resultando em quebra de ligação química (CORCORAN et al, 2009).

4.4. Origem e Ocorrência de Detritos Plásticos na Biosfera

Os detritos plásticos podem ter origem terrestre ou oceânica. Aqueles de origem terrestre possuem uma fatia de contribuição de 80% dos detritos presentes no meio marinho, com destaque especial para o uso de sacolas plásticas. A maioria dos detritos plásticos flutuantes e encalhados no meio marinho se origina de atividades recreativas costeiras (LI, TSE & FOK, 2016).

Inúmeros estudos apontam que grandes quantidades de detritos plásticos derivados de matérias-primas são transportadas para as praias após derramamentos acidentais durante o manuseio e outros processos. Outras fontes terrestres incluem efluentes de águas residuais e lixiviados de locais de disposição de resíduos. Nesses processos, o plástico é transportado de suas fontes pelos sistemas fluviais e pelo tratamento de águas residuais para o ambiente marinho. Além disso, eventos

extremos de tempo (por exemplo, furacões ou inundações) aumentam a transferência de detritos terrestres para o mar (BROWNE, GALLOWAY & THOMPSON, 2010).

Com relação as fontes de origem marinhas dos detritos, elas mesmas possuem uma contribuição de 20% para a poluição plástica marinha. Boa parte dos resíduos oceânicos gerados envolve o uso de aparelhos plásticos de pesca como, por exemplo, linhas de nylon e redes de pesca com matéria base plástica, os quais representam 10% de todo os detritos marinhos (LI, TSE & FOK, 2016).

Quanto à ocorrência de detritos plásticos nos corpos aquáticos, diferentes avaliações e estudos foram realizados e as análises levantadas demonstraram que essas partículas têm sido encontradas nas mais diversas regiões do planeta. A Tabela 3 apresenta a ocorrência de detritos plásticos em diversas análises de colunas de água realizadas em diferentes regiões oceânicas. Nela, é possível verificar a localização, a região da coluna d'água de amostragem, a carga total de detritos, o tipo e tamanho do detrito e o percentual de plástico contido dentro da carga total de itens encontrados por área e ou volume (LI, TSE & FOK, 2016).

Tabela 3: Ocorrência de detritos plásticos em corpos d'água.

Localização	Região	Coluna D'água	Carga de Detritos Totais	Tipo e tamanho	% de plástico na Carga Total
Mar Báltico	Mar Báltico	Água Superficial	1,3 +- 0,8 Itens/Hectare	Macroplástico > 20 mm	35,7
Oceano Atlântico	Mar do Norte	Água Superficial	1,6 +- 0,4 Itens/Hectare	Macroplástico >20 mm	48,3
Oceano Atlântico	Estuário de Goiânia, Brasil	Águas Profundas e Superficiais	0,3 Itens/m ³	Microplástico 2,23 +- 1,65 mm	-
Mar Mediterrâneo	Mar Adriático	Águas Superficiais	3,8 +- 2,5 Itens/Hectare	Macroplástico > 20 mm	69,5
Oceano Pacífico	Águas próximas a Austrália	Águas Superficiais	4256,4 Itens/km ²	Macroplástico e microplástico 0,4 a 82,6 mm	80
Sudoeste da Inglaterra	Estuário de tamar	Água Superficial	0,03 Itens/m ³	Microplástico e macroplástico < 1 mm a > 5 mm	90
Estados Unidos	<i>Laurentian Great Lakes</i>	Água Superficial	43,000 Itens/km ²	Macroplástico e microplástico 0,355-0,999 mm; 1,000-4,749 mm; >4,75 mm	90

Fonte: Li, Tse & Fok (2016).

4.5. Efeitos nos Organismos e Ocorrência em Seres Vivos

Os detritos plásticos foram encontrados em várias espécies em todo o mundo, incluindo aves marinhas, tartarugas, crustáceos e peixes. A Figura 5 apresenta as vias potenciais de transporte de detritos plásticos e suas interações biológicas.

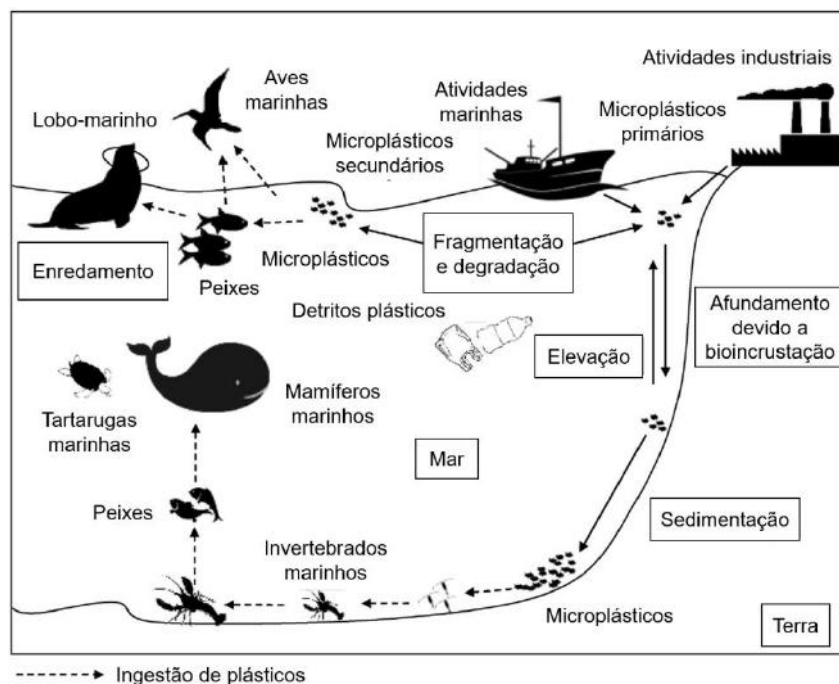


Figura 5: Vias potenciais de transporte de detritos plásticos e suas interações biológicas

Fonte: Modificado de Li, Tse & Fok (2016).

A ingestão de macro ou microplásticos possuem efeitos nocivos aos organismos vivos, os quais podem incluir a inibição da secreção de enzimas gástricas, bloqueio do trato intestinal, problemas de reprodução e ovulação, decaimento dos níveis hormonais e redução do estímulo para ingestão de alimentos, enfraquecimento, perda de partes do corpo e morte (WRIGHT et al., 2013)

Dentre as espécies animais afetadas pela ingestão do plástico, as aves marinhas são as mais vulneráveis devido ao acúmulo do material sintético no trato digestivo, levando a um eventual bloqueio gastrointestinal. Os fragmentos de plástico têm sido relatados nas tripas das aves marinhas desde a década de 1960, sendo que espécies como as gaivotas, os cisnes e fulmares, são bastante vulneráveis ao emaranhamento e ingestão de plástico flutuante (RYAN, 1987).

A Tabela 4 apresenta a ocorrência da ingestão de plásticos em diferentes espécies de aves marinhas e a respectiva porcentagem de plástico em cada número de aves estudadas, sendo possível verificar a variação da porcentagem de plásticos na mesma espécie de ave em diferentes localizações do planeta.

Tabela 4: Ocorrência de ingestão plástica em aves marinhas.

Espécies	Número de indivíduos	Porcentagem com plástico (%)	Número médio de partículas por indivíduo	Ano	Localização
<i>Fulmarus glacialis</i>	1295	95	34,5 +- 2,5	2003-2007	Mar do Norte
<i>Fulmarus glacialis</i>	176	93	26,6 +- 37,5	2000-2012	Nova Escócia, Canada
<i>Fulmarus glacialis</i>	67	92,5	36,8 +- 9,8	2001-2011	Leste do Pacífico Norte
<i>Fulmarus glacialis</i>	58	79	6,0 +- 0,9	2011	Westfjords, Islândia
<i>Pelagodroma marina</i>	253	-	3,98 +- 5,45	1987-1989	Oceano Antártico
<i>Pelagodroma marina</i>	86	-	4,06 +- 5,93	1999	Oceano Antártico
<i>Pelagodroma marina</i>	15	73,3	13,2 +- 9,5	1988-1991	Pacífico Norte, alto mar
<i>Pelagodroma marina</i>	5	-	2,52 +- 4,43	2004	Oceano Antártico
<i>Calonectris diomedea</i>	85	83	8	2009-2011	Ilhas Canárias, Espanha
<i>Calonectris diomedea</i>	49	96	14,6	2003-2010	Catalan coast, Mediterrâneo
<i>Fulmarus glacialisoides</i>	9	79	-	1994-2005	Rio Grande do Sul, Brasil
<i>Ardenna pacifica</i>	24	21	10,17 +- 4,55	2012	Great Barrier Reef, Austrália

Fonte: Li, Tse & Fok (2016).

As partículas de macro e microplásticos também foram detectadas no trato de várias espécies de peixes de inúmeros locais, incluindo o Mar Mediterrâneo, Oceano Pacífico Norte, Oceano Atlântico Sul, Mar do Norte e inúmeros outros locais (LI, TSE & FOK, 2016).

Vários estudos têm sugerido que o bloqueio do sistema digestivo ocorre em pequenos organismos somente se altas quantidades de detritos plásticos se acumularem nos seus respectivos intestinos, semelhantes aos efeitos causados por grandes partículas de plástico em organismos maiores (HOSS & SETTLE, 1990).

Outro fato é que as atividades de predação são consideradas os meios mais comuns de ingestão de plástico pelos peixes. Por exemplo, o atum encontra ou persegue sua presa em águas rasas com abundantes detritos de plástico flutuantes, ingerindo partículas de plástico indesejadas durante a sua alimentação. Além disso, uma dieta carnívora leva à ingestão secundária de plástico contido na presa. (ROMEO et al., 2015).

O problema da ingestão de plástico não se restringe às aves marinhas e peixes, sendo as tartarugas marinhas, entre outros, também vulneráveis a esses detritos marinhos. Schuyler et al. (2014) em trabalho de revisão, estimaram que a ingestão de plástico pelas tartarugas verdes aumentou quase 20% entre 1985 e 2012. Supõe-se que a maioria desses detritos tenha sido ingerida durante atividades de predação.

Bugoni et. Al. (2001) relataram que as partículas plásticas ingeridas pelas tartarugas marinhas eram brancas ou transparentes, assim, é possível que as tartarugas tenham confundido o plástico branco com a água-viva. Além das tartarugas marinhas, foi relatado que pelo menos 48 espécies de cetáceos, como baleias e golfinhos, sofreram de ingestão plástica entre 2000 e 2010, o que é 11 vezes maior que entre 1960 e 1970 (LI, TSE & FOK, 2016).

Os efeitos nocivos dos detritos plásticos nos organismos não cessam somente na ingestão deles. Espécies animais são expostas diariamente a diferentes tipos de riscos físicos com a vasta quantidade de plástico presente no meio ambiente, levando essas espécies ao enredamento, redução da qualidade de vida e potencial morte. O enredamento causa danos diretos e visíveis aos animais (GALL & THOMPSON, 2015).

Animais marinhos como tartarugas marinhas, mamíferos, aves marinhas e crustáceos são vulneráveis ao enredamento, que pode levar à mortalidade. Os efeitos do enredamento podem ser resumidos em afogamento, asfixia, laceração, aptidão reduzida, capacidade reduzida de caçar ou maior probabilidade de ser pego (GALL & THOMPSON, 2015).

A Tabela 5 apresenta a ocorrência de enredamentos em diversas espécies marinhas devido à presença de detritos plásticos.

Tabela 5: Ocorrência de enredamentos em diversas espécies devido aos detritos plásticos.

Espécies	Localização	Período de Estudo	Material Plástico de Enredamento	Taxa anual de enredamento (%)
Lobo-Marinho Antártico	Bird Island, Sul da Georgia	1989-2013	Bandas de Embalagens (43%), Linha Sintética (25%) ou Linha de Pesca (17%)	-
Lobo-Marinho Antártico	Ilha Subantártica, Bouvetoya, Ilha Marion	1991-1996	Fita de embalagem de polipropileno (39,5%), corda sintética (10 mm de diâmetro) (10,5%), corda sintética (N10 mm de diâmetro) (13,2%) e rede de pesca (21,1%).	0,15
Lobo-marinho da Nova Zelândia	Região de Kaikoura	1995-2005	Rede de arrasto verde (42%) e fita de cintas plásticas (31%)	0,6-2,8
Foca-monge do Haváí	Noroeste das Ilhas Havaianas	1982-1998	Rede, linha, combinação de rede e linha, correia, anel	0,70
Lobo-marinho australiano	Austrália Meridional	1997-2012	Cordéis ou cordas de plástico (50%), outros plásticos (20%), linhas de monofilamentos (17%)	-
Ganso-patola	Iberia Espanhola e Maurítânia	2007-2010	Cordas de pesca (73,5%), redes (11,8%), linhas de pesca de nylon (14,7%)	0,93
Corvo americano	Davis, Califórnia	2012-2013	Fio sintético, fio e corda (77%), tiras de plástico (10%)	5,6

Fonte: Li, Tse & Fok (2016).

Com todos os efeitos de risco da pela ingestão e enredamento com os detritos plásticos, os organismos ainda estão expostos aos efeitos químicos que esses materiais podem causar.

A ingestão de detritos plásticos também pode ter efeitos químicos. Vários estudos relatam que detritos plásticos marinhos podem ser um vetor para a absorção ou transporte de poluentes químicos pela cadeia alimentar, iniciando nos níveis tróficos mais baixos (invertebrados) e finalizando em níveis tróficos mais altos referentes a espécies predadoras como os peixes e leões-marinho (LI, TSE & FOK, 2016).

Os poluentes químicos que podem ser transportados pelos detritos plásticos incluem as bifenilas policloradas (PCBs), os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), os pesticidas organoclorados como DDT, entre inúmeros outros. Esses poluentes são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), tóxicos, persistentes no ambiente, bioacumuláveis, hidrofóbicos e com potencial de transporte de longo alcance. Os plásticos, especialmente os microplásticos, são particularmente

eficazes no transporte de poluentes no ar, como os POPs, porque os plásticos são compostos de materiais altamente hidrofóbicos (ZARFL E MATTHIES, 2010; LI, TSE & FOK, 2016).

4.6. Esfoliação e Esfoliantes

Conforme já apresentado na Tabela 2 (item 4.3.2), os microplásticos primários podem ser produzidos e utilizados como esfoliantes na indústria de higiene e cosméticos.

A esfoliação é o efeito abrasivo sobre a pele a fim de remover impurezas e células queratinizadas da superfície cutânea. A esfoliação pode ser realizada através de mecanismos esfoliantes químicos, físicos e enzimáticos/biológicos. Os esfoliantes, apesar de terem efeito sobre a pele, podem ser encontrados em outros produtos cosméticos, como pasta de dentes, maquiagem, *skincare*, dentre outros (CAREGNATTO, GARCIA & DU VERNAY, 2011).

No caso do mecanismo de esfoliação físico, utiliza-se o método mecânico abrasivo para o arraste e remoção das células superficiais ou impurezas a qual o material abrasivo entra em contato. Para cada tipo de utilização dos esfoliantes físicos há uma variação no tamanho do grânulo e na necessidade da pressão empregada para o efeito abrasivo além da sua origem ser sintética ou natural (CAREGNATTO, GARCIA & DU VERNAY, 2011).

4.6.1. Esfoliantes Físicos Sintéticos

Os esfoliantes sintéticos são desenvolvidos através de processos convencionais de polimerização e, posteriormente, sofrem redução em sua granulometria para atender os mais diferentes tipos de clientes no mercado. De acordo com a Agência Europeia de Químicos (ECHA) e a Fundação *Plastic Soup*, esses materiais abrasivos sintéticos estão presentes em inúmeros cosméticos nas mais diversas composições, sendo as principais: o Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Polimetil metacrilato (PMMA), Nylon (PA), Poliuretano, Acrilatos e Copolímeros. Uma lista vermelha com 551 polímeros disponibilizada pela Fundação *Plastic Soup* extraída do dossiê da ECHA exhibe os principais produtos poliméricos utilizados em diversos produtos sob a forma de microesfera (ECHA, 2019; ECHA, 2019a).

Realizando um levantamento e agrupando estes materiais, é possível perceber, de acordo com a Figura 6, a grande variabilidade de polímeros produzidos com a presença do grupamento acrilato e derivados, seguido posteriormente de poliuretanos, o poliacrilato em si, polietileno, polipropileno e polimetacrilato.

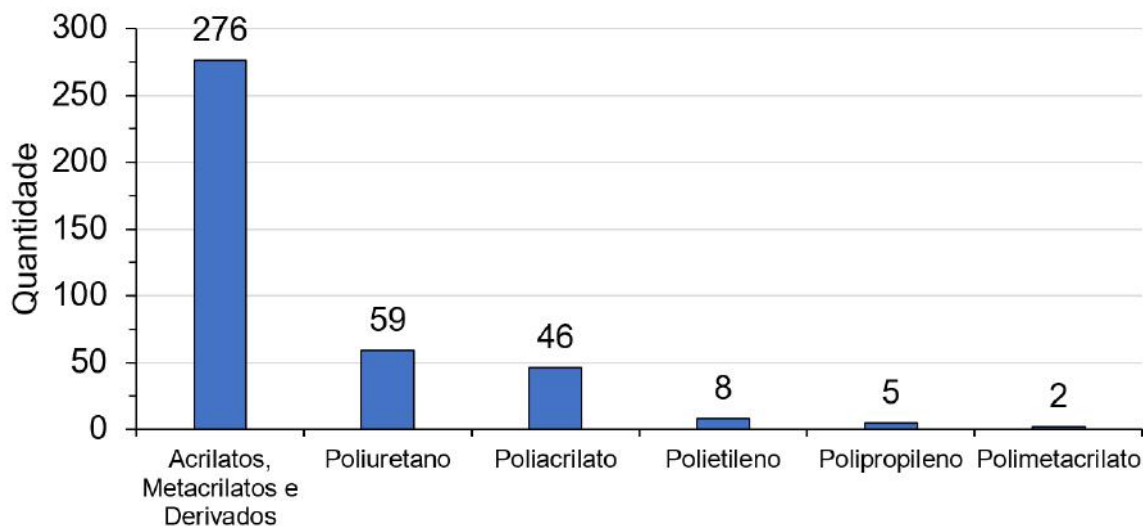


Figura 6: Número total de grupos funcionais poliméricos e polímeros comumente utilizados na indústria de cosméticos

Fonte: Elaboração própria com os dados de ECHA (2019) e ECHA (2019a).

Esses polímeros levantados pela ECHA são parte de uma esfera crescente de variações de microplásticos. A ECHA restringiu o uso desses microplásticos listados aos países participantes da agência no ano de 2019 na Europa, mas isso não significa que não há outras variações de microplásticos presentes em outros países não participantes da restrição, seja na própria Europa ou em outros lugares do globo (ECHA, 2019).

4.6.2. Esfoliantes Físicos Naturais

Os esfoliantes naturais com ação mecânica possuem origem de sementes e cascas de diversos vegetais e que podem ser incorporados à diversos cosméticos (FARIAS, 2014).

Esta versatilidade e possibilidade de utilização de diversos materiais contribuem para a minimização na utilização de microplásticos, evitam a bioacumulação do material abrasivo sintético na cadeia alimentar e promovem a

sustentabilidade com utilização de rejeitos agroindustriais, de origem natural, e de componentes biodegradáveis (PEDROSO, 2018).

4.6.2.1. Macaúba

A macaúba, ou *Acrocomia aculeata*, é uma palmeira de grande ocorrência geográfica no território brasileiro. A sua abrangência atinge, principalmente, o Estado de Minas Gerais e a região norte do Brasil (SILVA & ANDRADE, 2015).

A planta oleaginosa é utilizada de forma doméstica e tem sua obtenção a partir do extrativismo. Segundo Silva & Andrade (2015), o cultivo da macaúba apresenta grandes vantagens além dos insumos energéticos ou alimentício que o fruto da palmeira gera, como a possibilidade de plantios intercalares com outras culturas agrícolas, podendo ser oleaginosas ou o pastoreio de criações da pecuária.

A macaúba apresenta, para o setor de beneficiamento industrial, grande importância devido à presença de dois tipos de óleos com perfis diferentes de ácidos graxos (amêndoa e polpa) que podem ser usados para a indústria energética, para a indústria alimentícia ou até mesmo para a indústria de cosméticos. O fruto da oleaginosa também gera dois tipos de tortas a partir da prensagem da amêndoa e da polpa que podem ser aplicadas para a formulação de rações para animais devido à alta presença de proteínas e fibras. O endocarpo do fruto da macaúba apresenta alto poder calorífico que pode ter aplicação para a produção de carvão ou outros produtos. (SILVA E ANDRADE, 2015).

A Figura 7 apresenta as características químicas e perfil de utilização de partes do fruto da macaúba representadas em termos de porcentagem, sendo endocarpo (EN), mesocarpo (ME), epicarpo (EP), e endosperma (ED).

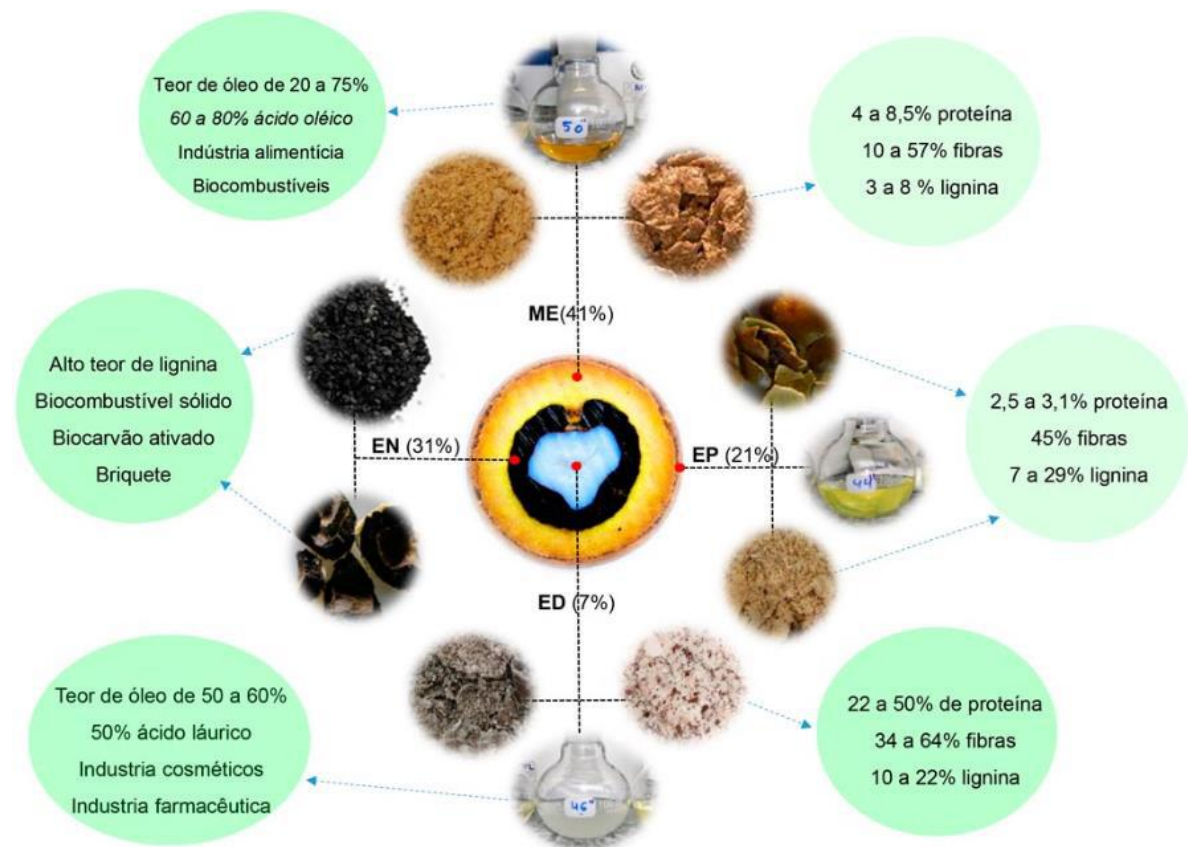


Figura 7: Características químicas e perfil de utilização de partes do fruto da macaúba representadas em termos de porcentagem em base seca.

Fonte: Colombo *et al.*, (2016).

Todas essas possibilidades de beneficiamento do fruto mostram a sua capacidade de ser versátil para a indústria sendo aplicado nos mais diversos usos, desde alimentar até energético.

Devido a essa tamanha versatilidade, deseja-se explorar ainda mais o epicarpo (EP) do fruto. A macaúba apresenta considerável textura e pode ser considerada como uma fonte alternativa de material abrasivo para aplicação em cosméticos, podendo ser aproveitado pelas indústrias que utilizam o fruto, a fim de minimizar e propor uma aplicação para o resíduo sólido gerado pela sua utilização.

4.7. Legislação sobre Microplásticos no Brasil

O Brasil, a partir do ano de 2016, tem caminhado a favor da restrição e potencial remoção dos microplásticos no país.

Os deputados federais Mário Heringer e Carlos Minc elaboraram, durante o ano de 2016, projetos de lei que visam mitigar e banir o uso de cosméticos, produtos

higiene pessoal e derivados que contenham microplásticos. A medida adotada por ambos aproxima o Brasil de países desenvolvidos que já tomaram iniciativas a respeito do problema e estimulam o mercado a buscar alternativas para o desenvolvimento de novos produtos.

A proposta de lei PL 6528/16 e a aprovada Lei n. 8090/2018 apresentadas neste tópico externam, em detalhes, o estímulo a evolução no combate ao uso de microplástico a nível nacional.

4.7.1. Proposta PL 6528/16

A proposta de lei 6528/16 foi elaborada pelo Deputado Federal Mário Heringer, associado ao PDT de Minas Gerais, visando “proibir a manipulação, fabricação, importação e comercialização, em todo território nacional, de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumaria que contenham a adição intencional de microesferas de plástico, e dá outras providências.” (BRASIL, 2016).

Os artigos presentes na PL 6528/16 proíbem qualquer tipo de fabricação, manipulação comercialização e importação de produtos de higiene pessoal e derivados de perfumaria que contenham microplásticos em sua composição, além da necessidade de especificar que na composição do produto há a presença de plásticos não biodegradáveis. A base motivacional para a criação da lei envolve o reconhecimento dos impactos ambientais negativos do microplástico pela União Europeia, a classificação como “substância tóxica” pelo governo do Canadá, leis federais americanas que proibiram o seu uso, petição popular oriunda do Reino Unido solicitando o banimento da substância, dentre outras motivações internacionais (BRASIL, 2016).

Com a prosperidade da lei e a sua respectiva vigência, espera-se atingir níveis menores, futuramente, de plásticos em cosméticos e demais artigos de higiene pessoal, mitigando e minimizando o impacto que estas partículas sintéticas causam ao meio ambiente.

4.7.2. Lei 8090/2018

A nível estadual, o projeto de lei nº 2315-A/2016 com a autoria do deputado Carlos Minc (PSB), foi aprovado em 2018 e publicado como a Lei 8090/2018 que “proíbe a produção, fabricação, distribuição, comercialização, venda, estocagem, armazenagem, consignação, seja para exportação e importação, divulgação, uso e

descarte nos rios, córregos, lagos, lagoas, lagunas, no mar e no solo, de qualquer produto cosmético, de higiene pessoal e de limpeza que contenham microesferas de plástico, sejam elas ocas ou maciças, provenientes de polímeros de polietileno, polipropileno (pp), poliacetal (delrin ou pom), tereftalato, polimetilmetacrilato, náilon (poliamida ou pa), ou similares, no estado do rio de janeiro.” (RIO DE JANEIRO, 2018).

As empresas possuem um período de adaptação de 18 meses, a partir da data de publicação da lei, para se adequarem a lei estabelecida. Caso ocorram desobediências, é estimado punições, multas, apreensão dos produtos e até a interdição de atividades. (RIO DE JANEIRO, 2018).

Com isso, espera-se que a PL 6528/16 caminhe na mesma direção da lei já aprovada no estado do RJ, porém, com abrangência nacional.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 8 apresenta as atividades desenvolvidas nesse TCC.

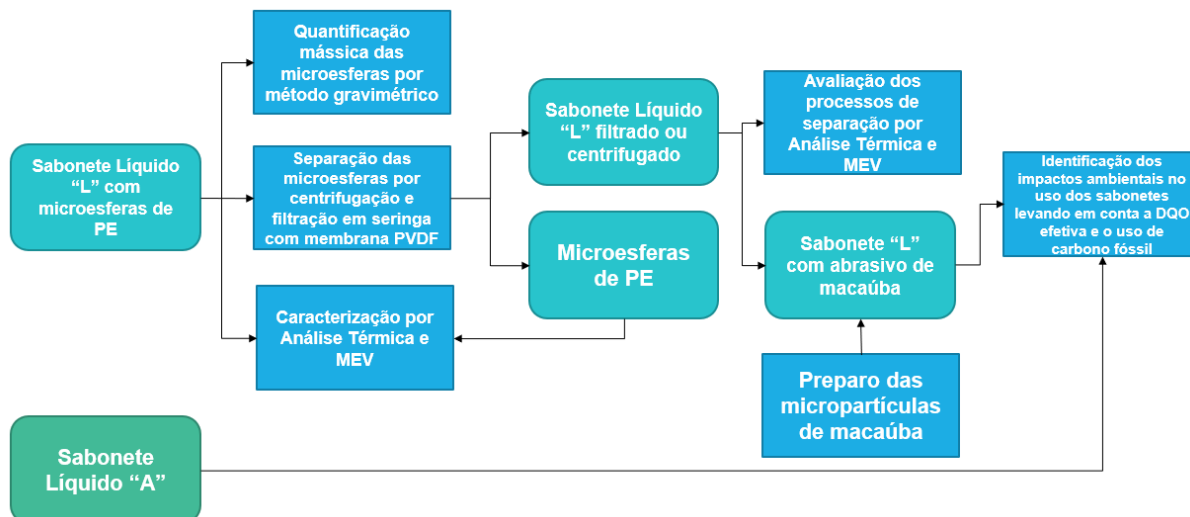


Figura 8: Fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho.

5.1. Obtenção dos Materiais

As amostras de sabonetes líquido "L" de 500 mL e "A" de 1 L (Figura 9) foram cedidas por uma empresa de reparo de motores aeronáuticos para análises e estudos de caso após avaliação e participação da Semana do Meio Ambiente, organizada pelo setor de Saúde, Segurança e Meio Ambiente da empresa.

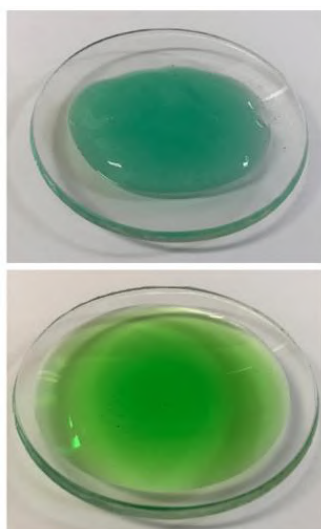


Figura 9: Amostras dos sabonetes líquidos "L" (superior) e "A" (inferior).

5.2. Caracterização do Sabonete Líquido “L” e de suas Microesferas de PE

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV para o sabonete líquido “L” e suas microesferas de PE foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Hitachi, modelo TM3030Plus, do Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química da UFRJ.

Utilizando as micrografias geradas pelo MEV do sabonete líquido “L” em conjunto com um *software* de tratamento de imagem e um *software* estatístico, foram determinadas as dimensões dos microplásticos, sua distribuição de tamanho e dados estatísticos.

5.2.1.1. Tratamento de Imagem e Interpretação de Dados Utilizando o *Software Image-Pro Plus 6.0*

Após a obtenção das micrografias do sabonete líquido “L” *in natura*, utilizou-se o *software* Image-Pro Plus 6.0 para tratamento de imagem e interpretação de dados, a fim de determinar as dimensões, a distribuição de tamanho e gerar dados estatísticos.

Na utilização do *software*, inicialmente, foi realizada uma calibração. A calibração é o procedimento para estabelecer a correspondência de escala de medida do computador (*pixels*) em relação à da foto obtida por MEV (μm) para, então, realizar a contagem e a medição das dimensões das partículas.

A partir da determinação das dimensões, as partículas contadas foram classificadas por faixas de tamanhos obtendo-se, também, a distribuição de tamanho de partícula. Utilizando os dados de comprimento obtidos pelo *software* de imagem, realizou-se também uma análise estatística empregando o *software Minitab 17*.

5.2.1.2. Levantamento de Dados Estatísticos Utilizando o *Software Minitab 17*

O *Minitab 17* é um *software* capaz de gerar gráficos e resultados estatísticos sólidos a partir de uma coletânea de dados. Para gerar o gráfico no *Minitab 17*, as

dimensões das microesferas obtidas pelo item 5.2.1.1. foram plotadas em células do programa para gerar um diagrama de caixas, conhecido como boxplot.

O *boxplot* permite visualizar a distribuição e os valores discrepantes dos dados, fornecendo a possibilidade de desenvolver uma perspectiva sobre o caráter comportamental dos mesmos.

A Figura 10 apresenta o diagrama *Boxplot* e suas medidas.

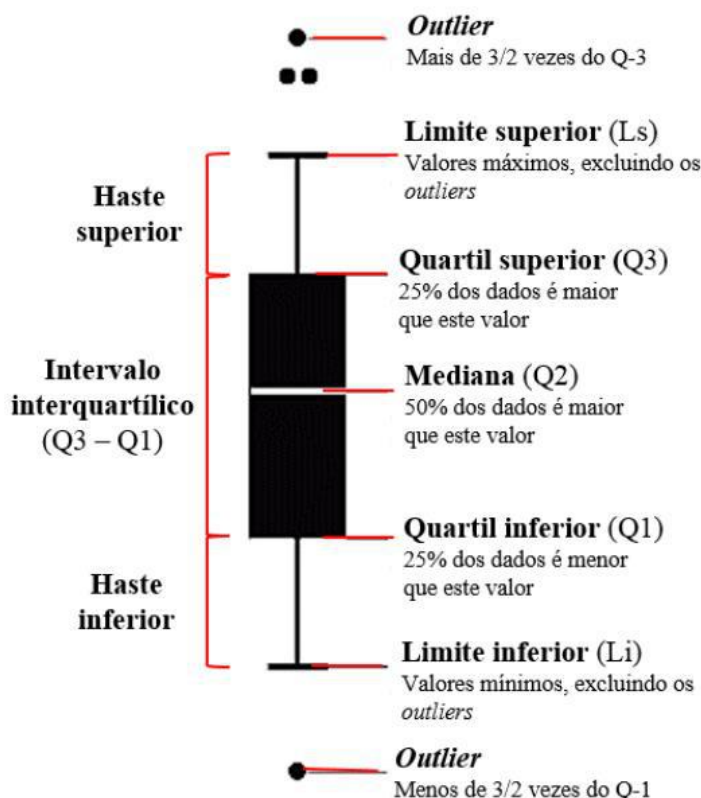


Figura 10: Diagrama Boxplot e suas medidas.

Fonte: Neto et. Al., (2017).

No gráfico *Boxplot* exemplificado pela figura 10 é possível verificar, de maneira intuitiva, a presença de 6 parâmetros: outlier, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, máximo e mínimo.

Outliers são pontos fora do tratamento estatístico, ou seja, valores atípicos e que tem um considerável afastamento da média encontrada. Os primeiros 25% dos valores encontrados representam o primeiro quartil que também é denominado como quartil inferior. O segundo quartil é onde ocorre a divisão entre a metade inferior e

superior, ou seja, de 50% da amostra. O terceiro quartil refere-se à localização de 75% dos valores maiores e pode ser denominado como quartil superior (NETO *et. Al.*, 2017).

Os valores de mínimo e máximo são representados pela haste vertical superior e inferior da figura 10. Por fim, os outliers são valores atípicos da distribuição e encontram-se acima ou abaixo de 1,5 do intervalo interquartil, ou seja, entre os quartis. (NETO *et. Al.*, 2017)

5.2.2. Análise Térmica

As análises térmicas para o sabonete líquido “L” e suas microesferas de PE foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química, sendo utilizado um equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600.

Define-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas para medição de uma propriedade física ou química de uma substância (e/ou de seus produtos de reação) em um ambiente onde é possível controlar a temperatura e o tipo de atmosfera do meio. Essa variável é expressa direta ou indiretamente em função da temperatura, e normalmente diz respeito às: variações de massa; estabilidades térmicas; quantidade de água livre; pureza; calores de transição de fases; composição da amostra inicial, intermediários de decomposição e resíduos (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

Das técnicas mais utilizadas, podem ser mencionadas: a Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica; a Termogravimetria Derivada (DTG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), as quais entram no foco desse trabalho.

A TG é um método termoanalítico de medição da massa de uma amostra em função de um controle de temperatura previamente determinado, podendo ocorrer três casos: termogravimetria isotérmica; termogravimetria quase-isotérmica (temperatura só varia quando a amostra não registrar perda de massa); e termogravimetria dinâmica, na qual a mudança de temperatura obedece, por exemplo, uma taxa de aquecimento de 10°C/min (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

Assim sendo, as curvas TG são capazes de registrar as variações absolutas ou relativas de massa da amostra em função da temperatura (ou do tempo). No entanto, apesar do bom resultado quantitativo que é possível ser obtido, a TG não é capaz de

informar precisamente sobre a complexidade do processo, bem como as temperaturas exatas de início ou de máxima velocidade de reação (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

Para contornar esse problema, foi elaborado o método da DTG, no qual a primeira derivada da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou também do tempo. Nela são representados picos, que tornam mais exatas as conclusões a respeito das etapas do processo (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

É importante mencionar que há vários fatores que interferem nos resultados das curvas, dentre os quais alguns são de difícil controle, tornando complexa a correlação de dados entre sistemas termoanalíticos diferentes. A origem dessa interferência pode ser proveniente de questões instrumentais (tipo de suporte de amostra, taxa de aquecimento, atmosfera dentro do forno inerte ou oxidativa), como das características da amostra (massa, grau de compactação, condutividade térmica, calor de reação) (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

A Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), mede a variação de energia que ocorre quando uma determinada amostra é aquecida, resfriada ou mantida isotérmica concomitante à temperatura a qual essa mudança energética ocorre. Com esta variação de energia, o usuário pode identificar e medir transições que ocorrem quantitativamente na amostra além da respectiva temperatura que cada transição, possibilitando a caracterização do material em análise (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

A unidade mais usual utilizada na Calorimetria Exploratória Diferencial é Watt, sendo muitas das vezes normalizado em relação a massa, ou seja, W/g. Assim sendo, o DSC representa liberalmente a taxa de energia por tempo, $J s^{-1} g^{-1}$.

Portanto, visando trabalhar com as curvas de TG, DTG e DSC da Análise Térmica, foram utilizados os seguintes parâmetros de análise para o sabonete líquido "L" e suas microesferas: razão de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ da temperatura ambiente até $1000^{\circ}C$, atmosfera inerte de nitrogênio na vazão de $100 mL.min^{-1}$, cadinhos de alumina e massas de amostra em torno de 20 mg.

5.3. Quantificação Mássica das Microesferas Encontradas no Sabonete Líquido “L” por Método Gravimétrico

A quantificação do microplástico consistiu em utilizar um método gravimétrico de filtração utilizando filtros de 110 mm da *Newstar Quantitative Paper*, do tipo de filtração rápida e com porosidade de 20 μm . Para este procedimento foram realizadas três etapas, as quais são descritas a seguir.

5.3.1. Primeira Etapa: Separação e Preparação dos Materiais de Laboratório

Três béqueres nomeados de 1-A a 3-A e três papéis de filtro de abertura de 20 μm (Figura 11) foram separados, limpos e secos em estufa durante o período de 24h a 105°C, a fim de remover qualquer água superficial e fisissorvida. No dia seguinte, o material foi colocado cuidadosamente em um dessecador para que os béqueres e os papéis de filtro pudessem alcançar a temperatura ambiente.



Figura 11: Béqueres e papéis de filtro de abertura de 20 μm .

Com os materiais resfriados, cada béquer recebeu um dos três papéis de filtro e foram pesados para obter a massa de béquer n-A + papel de filtro, onde n é o número do béquer de 1 a 3. Após a pesagem, os materiais foram reservados para a próxima etapa do procedimento.

5.3.2. Segunda Etapa: Preparo das Amostras de Sabonete Líquido

Três béqueres limpos e secos foram separados para receberem as amostras de sabonete líquido “L”. Cada béquer foi identificado de 1-B a 3-B e tarado utilizando uma balança analítica. Após a tara, cada béquer recebeu, aproximadamente, 1 g de sabonete líquido “L” (Figura 12), cujos valores de massa são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Massas de Sabonete Líquido “L” adicionadas nos béqueres 1-B, 2-B e 3-B.

Béquer	Massa (g)
1-B	1,0034
2-B	1,0219
3-B	1,0021

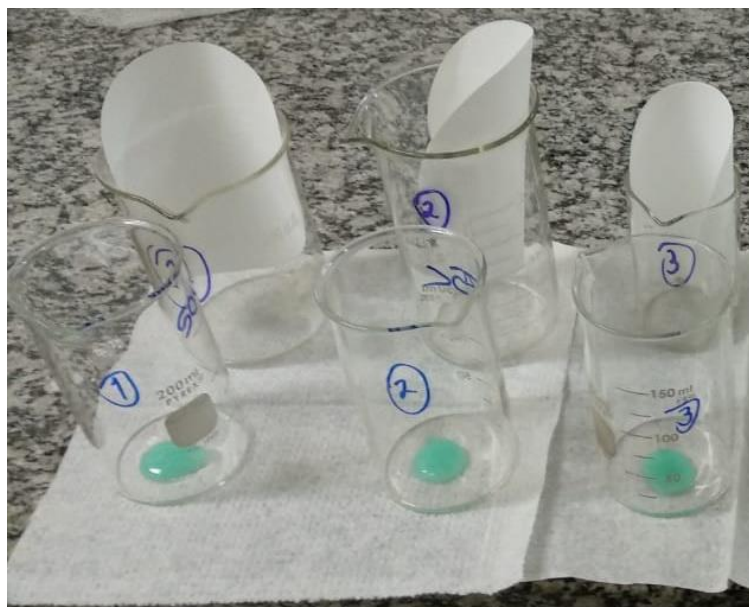


Figura 12: Béqueres 1-B a 3-B (na frente) com cerca de 1 g de sabonete líquido “L”.

5.3.3. Terceira Etapa: Filtragem e Quantificação Mássica das Microesferas

A etapa de filtração consistiu na utilização de uma bomba à vácuo, funil de buchner e kitasato, a fim de separar os microplásticos da parte dissolvida em etanol e água do sabonete, conforme apresenta a Figura 13.

A dissolução do sabonete líquido “L” foi realizada utilizando 100 mL de uma mistura de 20 mL de etanol e 80 mL de água (20% v/v), visando minimizar a formação

de espuma com o processo de fluxo de ar gerado pela bomba de vácuo no equipamento (SANTOS *et al.*, 2010).

Feito isso, os papéis de filtro dos recipientes 1-A, 2-A e 3-A foram utilizados para filtrar, respectivamente, as amostras 1-B, 2-B e 3-B. Com a filtração realizada, cada papel de filtro foi novamente colocado nos béqueres 1-A, 2-A e 3-A para serem secos em estufa por 24h a 105°C e remover a água presente.

Após a secagem por 24h, os béqueres 1-A, 2-A e 3-A foram resfriados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Com a temperatura atingida, cada béquer foi pesado, obtendo-se a respectiva massa do bécher n-A + massa do papel de filtro + massa do microplástico.

Por diferença, foi calculada a massa de microplástico presente em 1 g de sabonete líquido “L” em triplicata (mg PE/g “L”).

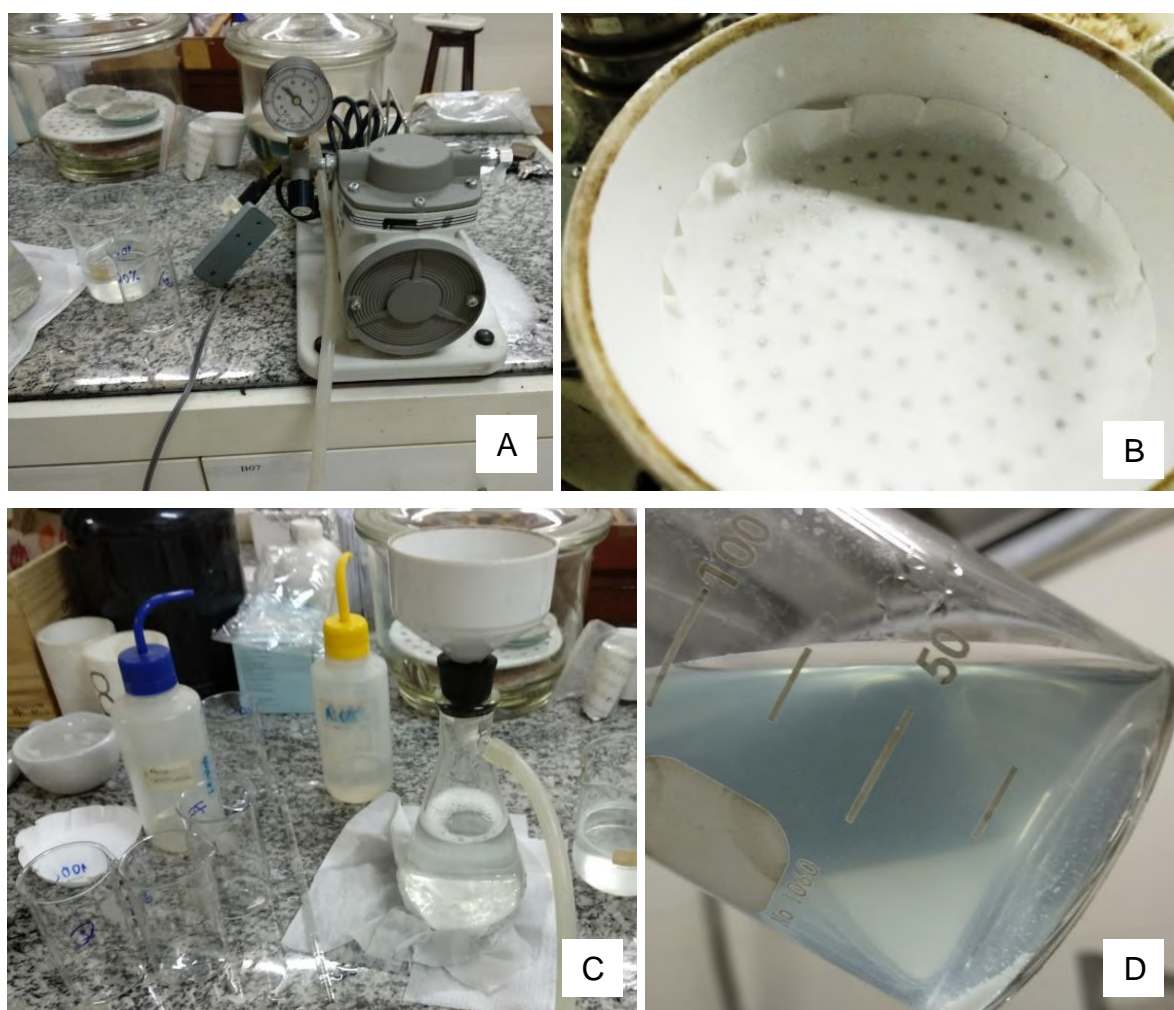


Figura 13: Filtração utilizando bomba a vácuo (A), funil de buchner (B), kitasato (C) e solução diluída de sabonete líquido “L” (D).

5.4. Separação das Microesferas do Sabonete Líquido “L”

O processo de separação das microesferas do sabonete líquido “L” envolveu a utilização de dois métodos: um de centrifugação, utilizando um elevado grau de rotação devido à alta viscosidade do sabonete líquido, e um de microfiltração, utilizando seringas e meio filtrante com abertura de poro de 0,2 μm .

5.4.1. Processo de Centrifugação

O processo de centrifugação levou em conta duas características importantes presentes no sabonete líquido: a presença de partículas sólidas e a respectiva densidade das microesferas. Foram colocados 4 mL de sabonete líquido “L” em cada um dos dois tubos de *ependorfs* para o processo de centrifugação.

Foi utilizado o equipamento *Centrifuge 5804 R* da *Eppendorf*, com temperatura programada em 40°C, rotação em 7000 rpm e tempo de centrifugação de 30 minutos.

Após esse período, os materiais foram removidos do equipamento e avaliados, visualmente, sobre a potencial separação. Além disso, os materiais também foram analisados utilizando MEV e Análise Térmica para verificar se havia material polimérico na camada inferior e superior do *ependorf*. Espera-se que as microesferas de PE, por possuírem menores densidades que a fração líquida do sabonete, estejam concentradas na superfície enquanto os outros componentes do sabonete estejam, majoritariamente, na parte intermediária e inferior dos *ependorfs*.

5.4.2. Processo de Filtração utilizando Seringa e Membrana de PVDF

O processo de separação do sabonete líquido “L” do microplástico através da técnica de microfiltração foi realizado utilizando uma seringa e uma membrana de 25 mm *CHROMAFIL® Xtra PVDF-20/25*, com tamanho de poro de 0,2 μm , a fim de garantir que todo o microplástico ficasse retido na membrana e que o sabonete líquido permanecesse com as mesmas condições, sem quebra de emulsão ou sem que houvesse a necessidade de realizar diluições.

A Figura 14 apresenta as membranas de microfiltração e a seringa com o material filtrado retido no compartimento de microfiltração.

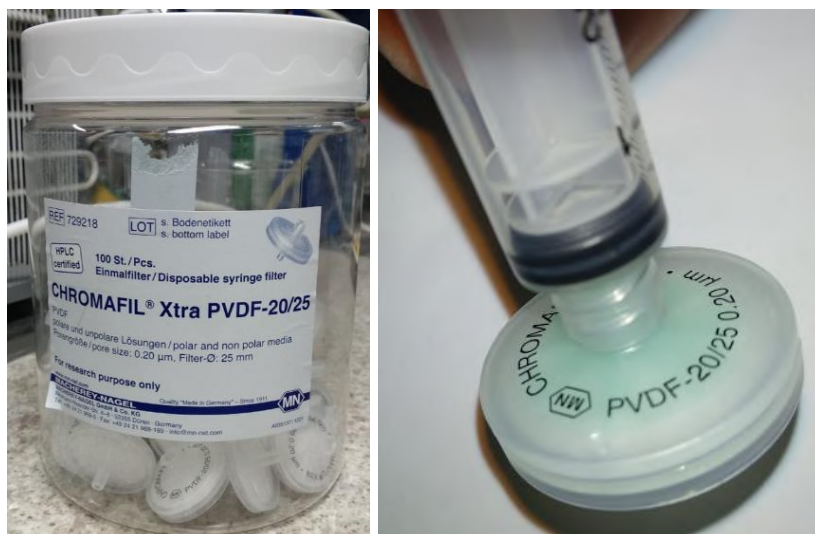


Figura 14: Membranas de microfiltração *Chromafil® Xtra PVDF-20/25* (esquerda) e seringa com o material filtrado retido no compartimento de microfiltração (direita).

5.5. Avaliação dos Processos de Separação das Microesferas do Sabonete Líquido “L”

Para avaliar se os processos de separação aplicados no item 5.4. foram eficientes na remoção das microesferas, testes utilizando Análise Térmica e MEV foram realizados para as amostras de sabonete líquido “L” centrifugado e filtrado.

5.5.1. Avaliação do Processo de Centrifugação utilizando MEV e Análise Térmica

Após o processo de centrifugação, com o auxílio de uma pinça, foram coletados cerca de 300 mg da parte superior e da parte inferior do sabonete líquido “L” centrifugado presente no *ependorf*. Cada uma das amostras foi analisada utilizando o mesmo equipamento de MEV já descrito no item 5.2.1.

As mesmas duas amostras também foram investigadas por Análise Térmica, gerando curvas TG, DTG e DSC. A curva DSC foi a responsável direta pela identificação da fusão da microesfera de PE, visto que, supondo a presença do microplástico, será gerado um pico característico na faixa entre 110°C e 130°C, referente ao processo endotérmico de fusão do PE, o material que as constitui.

Foram utilizados como parâmetros de análise: rampa de 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 110°C. ⁻¹, isoterma de 60 minutos, rampa de 1°C.min⁻¹ até 130°C, seguida de 10°C.min⁻¹ até 1000°C. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste

na vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e cadinhos de alumina. Esses parâmetros possibilitaram concentrar as microesferas no sabonete líquido e verificar o pico de fusão do PE, no caso da presença desse material na amostra.

5.5.2. Avaliação do Processo de Filtração utilizando MEV e Análise Térmica

O sabonete líquido “L” filtrado e o material sob a superfície da membrana PVDF, a qual se encontrava no compartimento de microfiltração, foram coletados para análise utilizando MEV. As mesmas duas amostras também foram investigadas por Análise Térmica utilizando os mesmos parâmetros estabelecidos no item 5.5.1.

5.6. Preparo do Abrasivo de Macaúba e sua Mistura com o Sabonete Líquido “L” Filtrado

A amostra das fibras de macaúba (epicarpo do fruto), pela qual foi produzido o material abrasivo alternativo, foi obtida no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas da Escola de Química e é apresentada na Figura 15.

Para o preparo do material abrasivo, essa amostra foi seca em estufa por 24h a 105°C , moída manualmente utilizando almofariz e pistilo e peneirada utilizando peneira com abertura de $300 \mu\text{m}$, recolhendo o material passável como o abrasivo. O aspecto do material abrasivo produzido é apresentado na Figura 15.

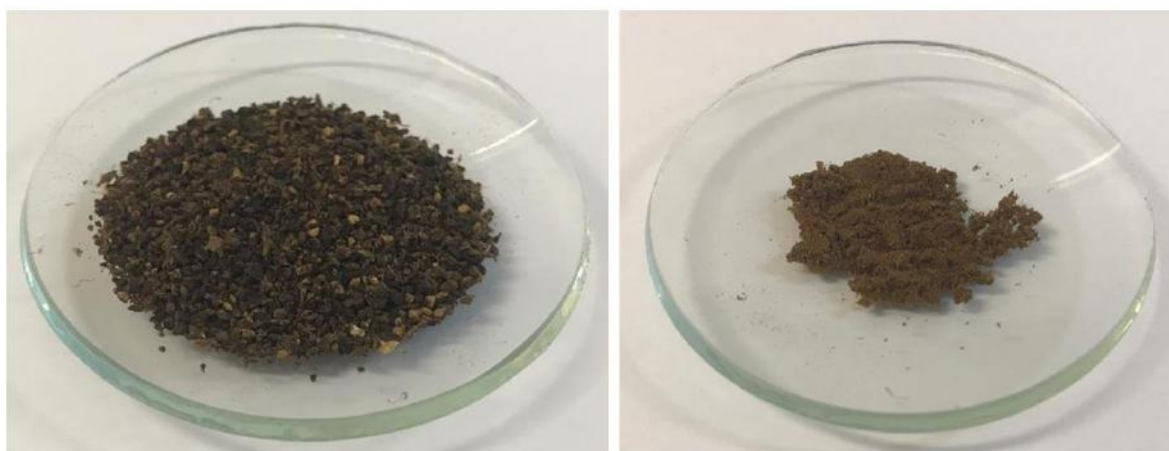


Figura 15: Aspecto das fibras de macaúba (esquerda) e do material abrasivo produzido (direita).

Tendo conhecimento da massa de material abrasivo/grama de sabonete líquido “L”, um dado numérico previamente determinado no item 5.3, foi coletada uma amostra do sabonete líquido “L” filtrado por membrana, conforme item 5.4.2, e pesado sobre um vidro relógio em balança analítica. Em seguida, adicionou-se a massa correspondente de abrasivo de macaúba (Figura 16) e realizou-se a homogeneização dos materiais, obtendo o sabonete líquido “L” com abrasivo alternativo, o qual possui o aspecto apresentado na Figura 16.



Figura 16: Adição de abrasivo de macaúba no sabonete líquido “L” filtrado (esquerda) e o sabonete líquido “L” homogeneizado com o abrasivo alternativo (direita).

5.7. Identificação dos Possíveis Impactos Gerados no Uso dos Sabonetes Líquidos “A”, “L” e “L” Filtrado com Adição de Macaúba

5.7.1. Demanda Química de Oxigênio Estimada

O Teste de Carbono Orgânico (TOC) foi realizado visando obter a quantidade de carbono orgânico presente em soluções geradas pelo uso dos sabonetes líquido “L” e “A” (simulações do uso individual de porções dos sabonetes) para posterior estimativa de sua Demanda Química de Oxigênio (DQO).

O teste de COT foi desenvolvido pela *Dow Chemical Company* e é uma medida em amostras de água que determina a quantidade de carbono presente em compostos orgânicos (HALL, SAFRANKO & STENGER, 1963).

Atualmente, métodos mais recentes de análise de COT são utilizados. Para este projeto, utilizou-se o método 5310C do *Standard Methods for Water and Wastewater*, o qual baseia-se na utilização de persulfato (SO_3^-) e calor ou irradiação ultravioleta (UV) em amostras contendo carbono orgânico a fim de oxidá-lo à dióxido de carbono (CO_2). Após gerado, o CO_2 é purgado da amostra, seco e carreado, com um gás de arraste específico, até um analisador infravermelho não dispersivo (NDIR) (5310 TOTAL ORGANIC CARBON (TOC), 2017).

Visando verificar qual seria a carga orgânica gerada pelo uso do sabonete líquido “L” filtrado e de um sabonete líquido alternativo denominado de “A” simulou-se a utilização dos dois sabonetes gerando três soluções com diferentes concentrações dos dois sabões, conforme apresenta a Tabela 7.

Tabela 7: Massa de sabonete líquido utilizada em 100 mL de água.

Sabonete Líquido	Solução 1 (g/100 mL)	Solução 2 (g/100 mL)	Solução 3 (g/100 mL)
“L” filtrado (g)	0,084	0,158	0,223
“A” (g)	0,066	0,153	0,211

Geradas as soluções, elas foram submetidas a testes de Carbono Orgânico Total (COT) pelo método 5310 C, em um *TOC Analyzer-Hipertoc 1000* (método 5310C) pertencente ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química.

Conhecida a quantidade de carbono orgânico em mg/L, estimou-se a DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$) das soluções. A Demanda Química de Oxigênio (DQO) estima a quantidade de oxigênio que será consumida de um corpo receptor aquático por ações bacterianas utilizando agentes oxidantes fortes. Para realização desta estimativa, o teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) utiliza um agente de alto poder de oxidação, como o permanganato de potássio (KMnO_4) ou o Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), para oxidar a matéria orgânica presente na amostra de água contaminada em condições fortemente ácidas e sob aquecimento (WOODARD & CURRAN, Inc. 2006).

Os testes que utilizam permanganato de potássio são para amostras de água límpidas, como águas de rio e superficiais. Neste caso, denomina-se o teste de Demanda Química de Oxigênio como DQO_{Mn} . Já os testes que utilizam o dicromato de potássio são focados para amostras de água moderada ou fortemente contaminadas, como por exemplo, esgoto e águas residuais. Para este caso,

denomina-se o teste de Demanda Química de Oxigênio como DQO_{cr} (LI, LUO, HE, XU & LYU, 2018).

Nesse trabalho foram obtidos os dados de DQO estimada, a qual se refere a quantidade de oxigênio num corpo d'água que foi consumida levando em consideração a completa oxidação do COT. Portanto, utilizando estequiometria e supondo a oxidação completa do carbono contido no efluente segundo a reação química (1):



Ou seja, para dado valor de COT, a DQO efetiva será dada em mg O₂/L conforme mostra a equação (2):

$$DQO \text{ efetiva} = \frac{COT \times 32}{12} \quad (2)$$

5.7.2. Uso de Carbono Fóssil

A técnica padrão para obter o percentual de carbono de amostras é a Análise Elementar, a qual fornece os percentuais de C, H, N, O e S. Como não foi possível utilizar essa técnica, foram utilizadas metodologias alternativas.

Visando estimar qual tipo de sabonete possui mais carbono fóssil, foram comparados os sabonetes líquidos "L" e "L" filtrado com adição de macaúba como material abrasivo.

No sabonete líquido "L", parte da quantidade de carbono fóssil exibida por ele é dada pelas microesferas de PE, então, conhecida a quantidade de PE por massa de sabonete líquido, pode-se estimar a quantidade de carbono fóssil nele presente.

No caso do sabonete líquido "L" filtrado com macaúba, a ausência microesferas de PE será compensada pela adição de abrasivo de macaúba, o qual é derivado de biomassa. Como a biomassa vegetal se desenvolve pela fotossíntese, o carbono fixado pela macaúba será identificado como negativo, e será determinado por Análise Imediata (% umidade, % material volátil, % carbono fixo e % cinzas) da macaúba.

Tradicionalmente, a Análise Imediata é realizada seguindo os procedimentos descritos nas normas ASTM. No entanto, como todos esses métodos são demorados e baseiam-se no aquecimento de uma amostra em diferentes condições específicas,

sendo os percentuais obtidos por diferença de massa, a utilização de termogravimetria é uma opção útil e rápida (MAYORAL *et al.*, 2001).

De modo geral, quando a análise térmica é utilizada para obtenção dos percentuais da análise imediata, os experimentos são conduzidos em atmosfera inerte para medir umidade e matéria volátil e em atmosfera oxidante para medir carbono fixo e cinzas (GARCÍA *et al.*, 2013).

Baseando-se nos estudos de Mayoral *et. Al.* (2001) e análises prévias, a análise para a macaúba foi realizada utilizando os seguintes parâmetros: rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 600°C , em atmosfera de nitrogênio ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), seguida de uma isoterma de 60 minutos. Mudança do gás de arraste para ar ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e nova rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura de 600°C até 1.000°C .

Utilizando-se os dados da curva TG, são obtidos diretamente os percentuais de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas. O dado de interesse, o carbono fixo, é obtido pela visível perda de massa que ocorre em temperaturas maiores que 600°C , após a mudança do gás de arraste para ar. A presença do oxigênio no ar promove a combustão completa de todo o carbono que foi acumulado pelo material pela prévia queima em atmosfera inerte (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988; PROTÁSIO *et al.*, 2013).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização do Sabonete Líquido “L” e suas microesferas de PE

6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas para o sabonete líquido “L” e suas microesferas de PE são apresentadas respectivamente nas Figuras 17 e 18.

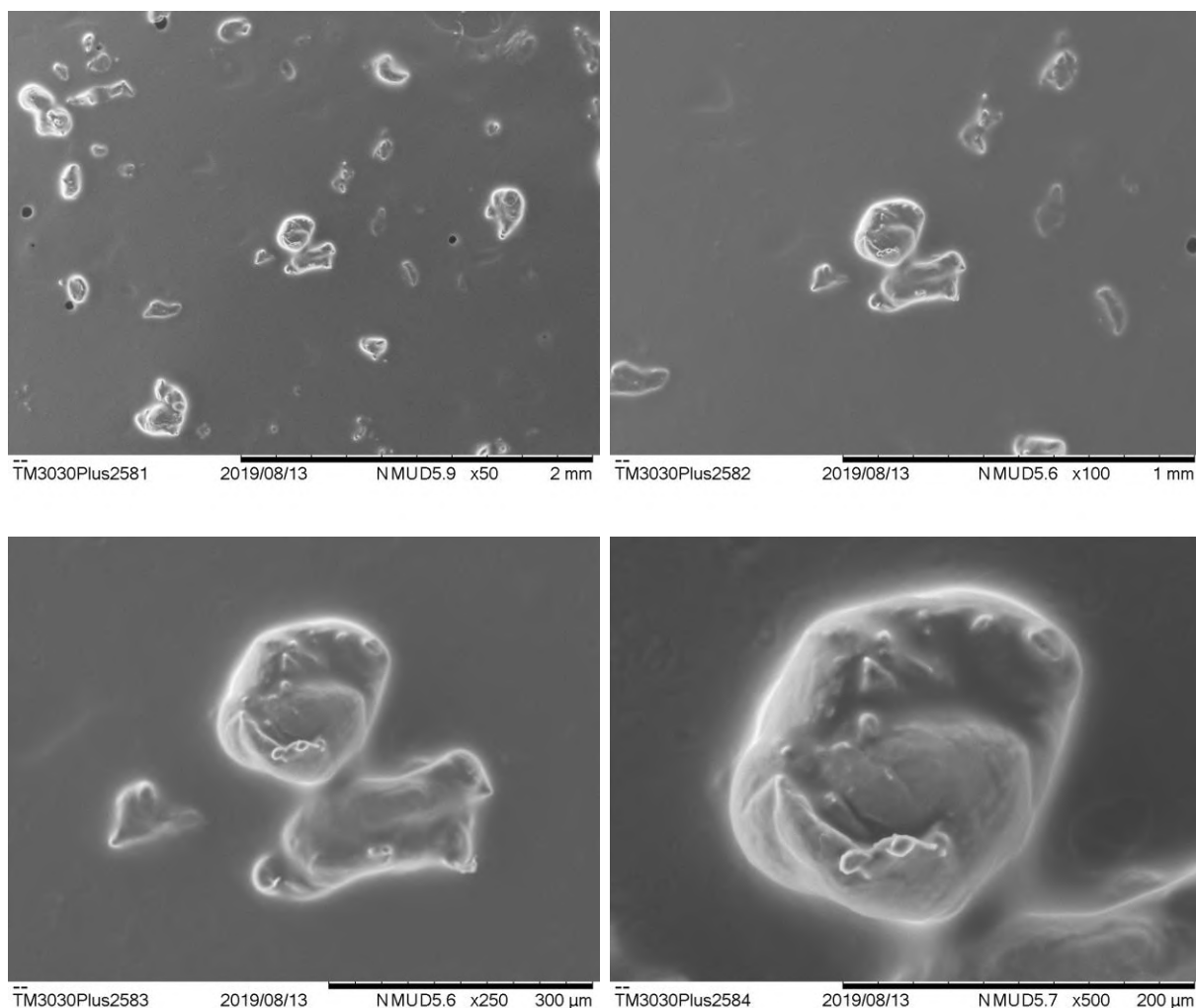


Figura 17: Micrografias eletrônicas para o sabonete líquido “L” nas ampliações de 50x, 100x, 250x e 500x.

Conforme pode-se observar pela Figura 17, confirma-se a presença dos microplásticos no sabonete “L”, os quais não se assemelham a microesferas, sendo melhor definidos como do tipo microfragmentos de PE, de acordo com o estabelecido por Crawford e Quinn (2017). Apesar disso, o termo microesfera continuará a ser utilizado no texto para evitar complicações e duplicidade de termos.

As ampliações foram realizadas levando em consideração, como ponto de referência, o centro da figura, onde visualiza-se um microplástico de tamanho próximo a 200 μm conforme a ampliação de 500x.

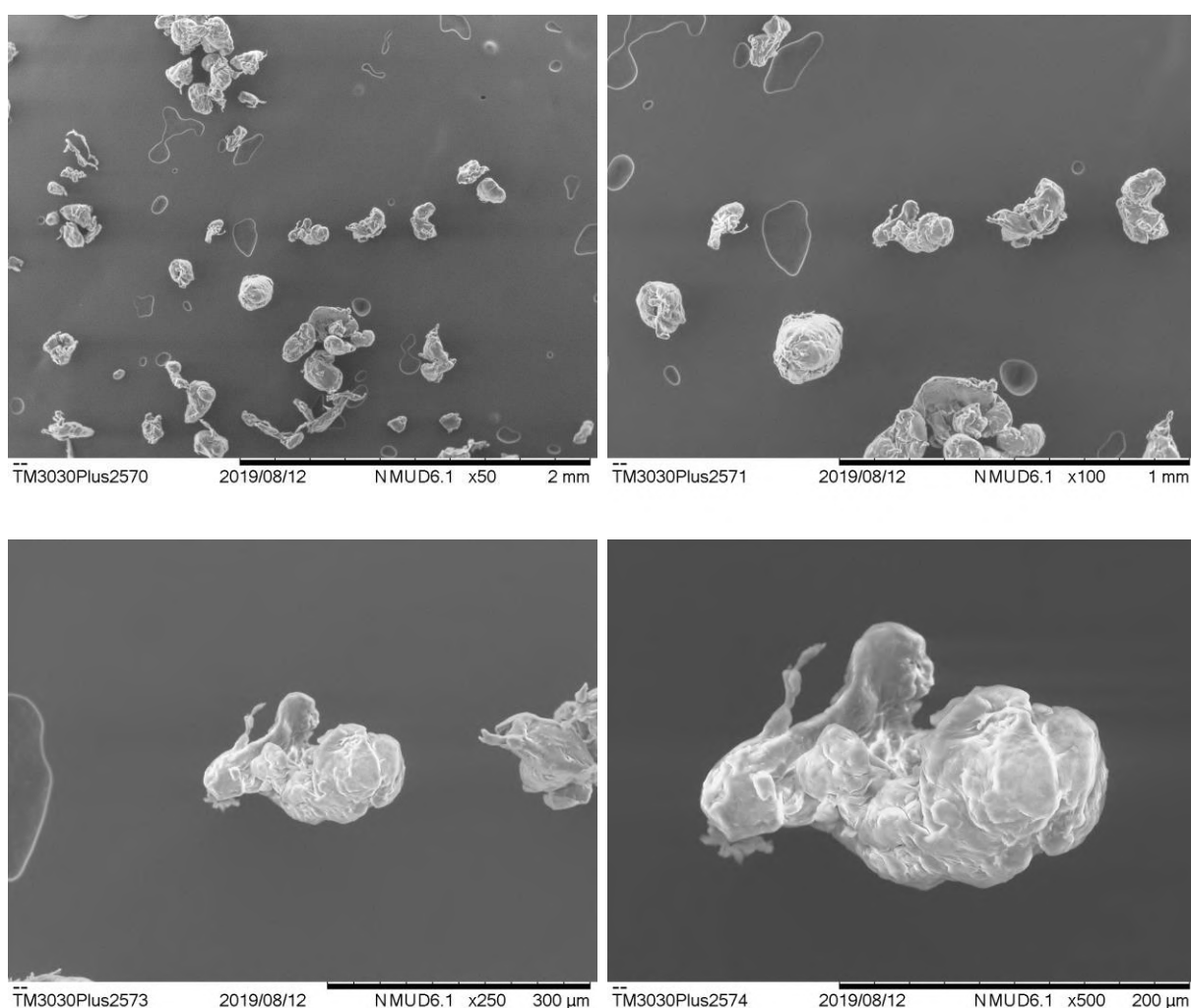


Figura 18: Micrografias eletrônicas para as microesferas de PE.

De acordo com a Figura 18, as microesferas de PE apresentam tamanhos e formas variadas características, as quais exibem cavidades e dobras, que auxiliam no seu comportamento como possível vetor para a absorção ou transporte de poluentes

químicos pela cadeia alimentar. Pela especificação de tamanho, essas microesferas podem ser assimiladas tanto por organismos da base ou do topo da cadeia alimentar.

A Figura 19 apresenta duas micrografias eletrônicas de microesferas diferentes, ambas ampliadas 1000x, onde pode-se notar as irregularidades de suas superfícies e dobras, as quais funcionam como sítios para acúmulo dos poluentes químicos.

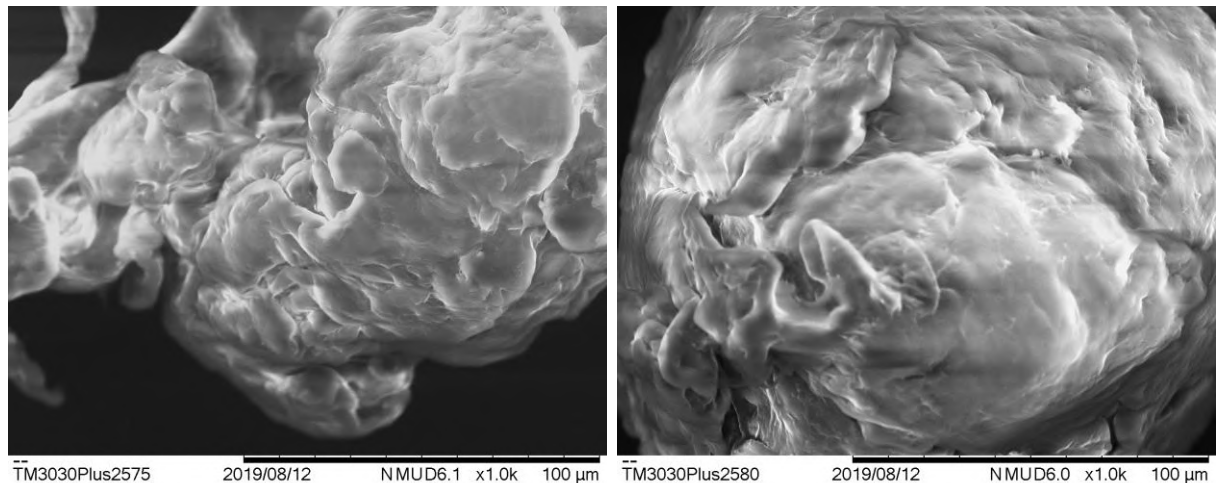


Figura 19: Micrografias eletrônicas para duas microesferas diferentes ampliadas 1000x.

6.1.1.1. Tratamento de Imagem e Interpretação de Dados Utilizando o *Software Image-Pro Plus 6.0*.

A Figura 20 apresenta a identificação e a contagem das microesferas de PE existentes em uma das micrografias eletrônicas obtidas para o sabonete líquido “L”, a qual foi realizada pelo *software Image-Pro Plus 6.0*.

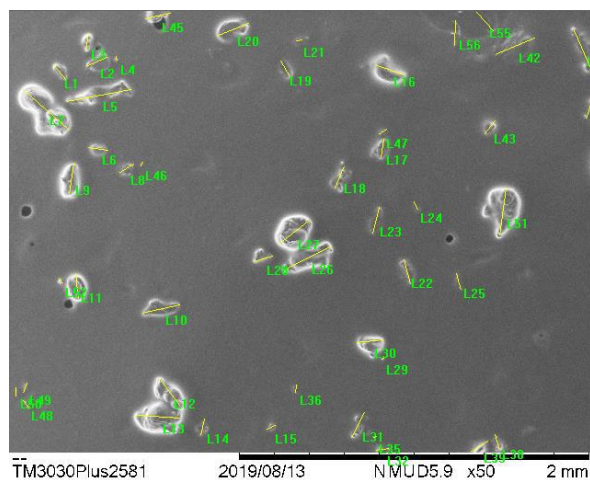


Figura 20: Microesferas identificadas e contadas pelo *software* de imagem.

Pelo *software* de imagem foram analisadas duas micrografias eletrônicas do sabonete líquido “L”, totalizando cerca de 100 microesferas identificadas. Além de suas respectivas identificações (nomeados pela letra L seguida do número para as diferenciar), elas foram contadas e medidas quanto ao comprimento, gerando uma curva de distribuição de tamanho que é apresentada na Figura 21.

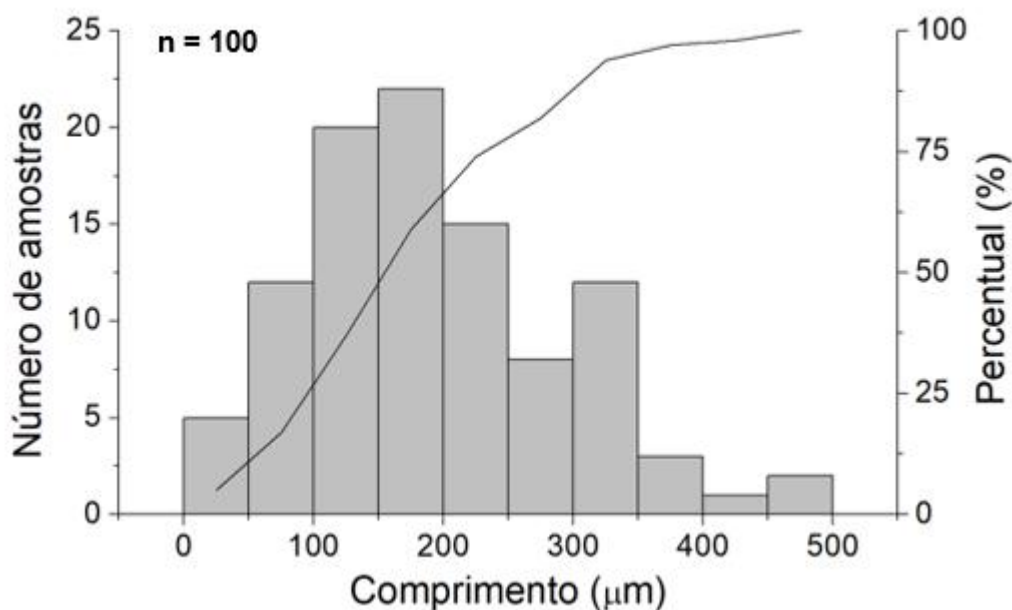


Figura 21: Curva de distribuição de tamanho das microesferas.

Conforme a figura 21, todas as microesferas apresentaram comprimento inferior a 500 μm (0,5 mm), sendo que mais da metade apresentou comprimento inferior a 200 μm.

6.1.1.2. Levantamento de Dados Estatísticos Utilizando o Software Minitab 17

Pela análise de comprimento das microesferas realizada pelo Minitab 17, foram obtidos os dados de média, mediana, desvio padrão, o intervalo de 50% dos dados e os outliers.

A Figura 22 apresenta o diagrama *Boxplot* obtido e os respectivos dados que ele oferece, sendo também apresentado outro tipo de distribuição de tamanho para as microesferas visando auxiliar o entendimento do diagrama *Boxplot*.

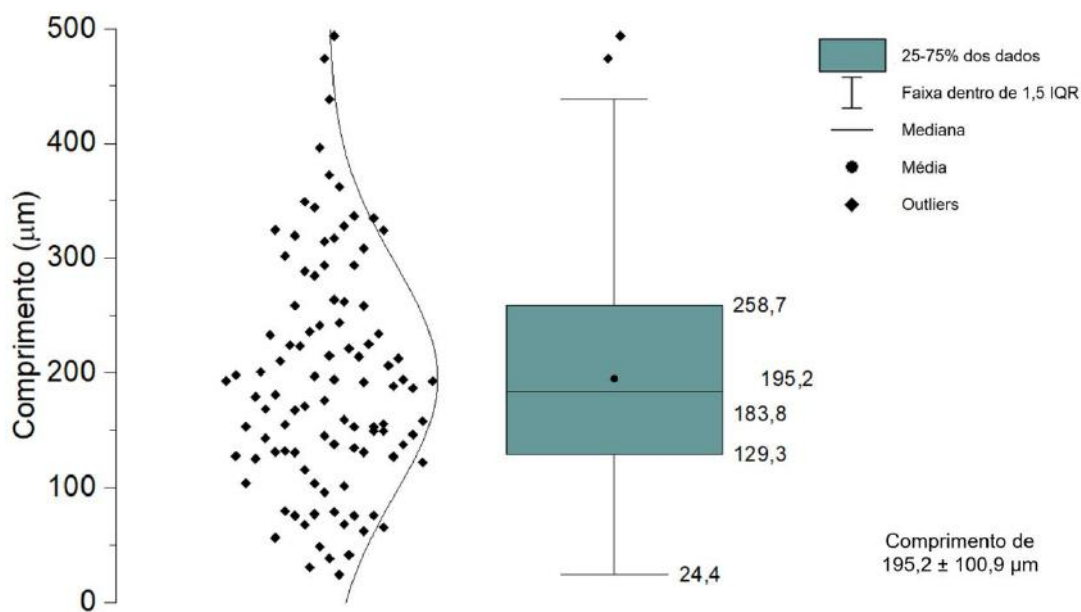


Figura 22: Diagrama Boxplot (direita) e curva de distribuição de tamanho (esquerda) das microesferas de PE.

Conforme podemos verificar, as microesferas apresentaram comprimento médio de $195,2 \pm 100,9 \mu\text{m}$, sendo que a menor exibiu $24,4 \mu\text{m}$ de comprimento, e as duas maiores (dois *outliers*) exibiram comprimentos respectivos de $473,9$ e $493,8 \mu\text{m}$, ou seja, quase $0,5 \text{ mm}$.

6.1.2. Análise Térmica

Para interpretação das curvas TG, DTG e DSC do sabonete líquido “L”, foram levados em consideração os seus ingredientes: Água, perfume, dodecilbenzeno sulfonato de sódio ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$), dietanolamina de ácido graxo de coco ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, onde $n=8$ até 12), trifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), DMDM hidantoína ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$), alantoína ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$), cocoamidopropil betaína ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$), propilenoglicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), lauril éter sulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$), limoneno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), fosfato trissódico (Na_3PO_4), octildodecanol ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$), óleo mineral ou líquido parafínico ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, com $n > 20$) e as microesferas de PE.

6.1.2.1 Análise Térmica do Sabonete Líquido “L”

Conhecidos os ingredientes do sabonete líquido “L”, na Figura 23 são apresentadas as curvas TG, DTG e DSC para esse sabonete.

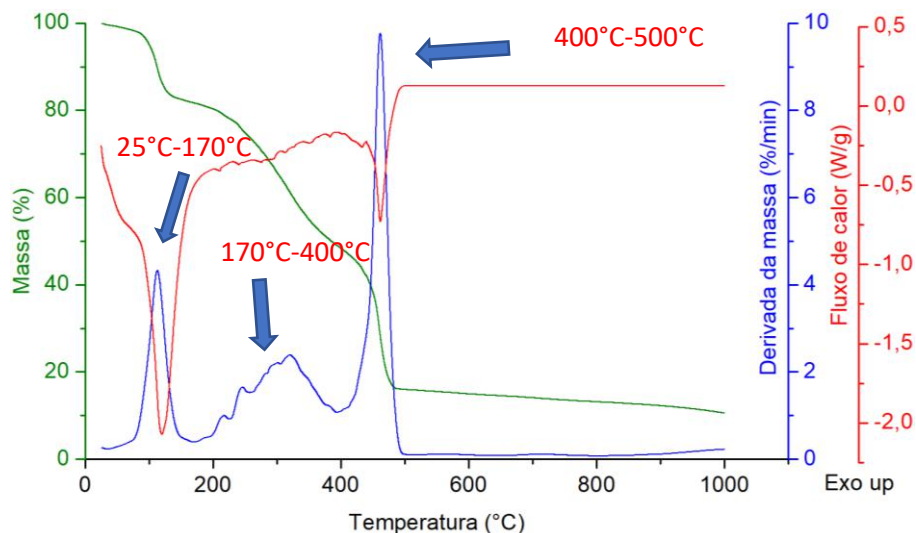


Figura 23: Curvas TG, DTG e DSC para o “L” analisado em atmosfera de N₂.

Conforme pode-se verificar na curva DTG da Figura 23, o sabonete líquido apresenta três picos principais de perda de massa que ocorrem respectivamente nas seguintes temperaturas: 25°C-170°C, 170°C-400°C e 400°C-500°C.

Como o sabonete é um produto multimaterial, essas três etapas são referentes a processos de evaporação, volatilização e decomposição que podem ocorrer simultaneamente. Um exemplo gráfico seria o segundo pico principal na faixa de 170°C até 400°C, o qual apresenta seis picos de menor intensidade e evidencia esse fato.

Sendo mais específico em relação a esses três picos DTG principais, o primeiro refere-se a perda de água livre e outros componentes voláteis do sabonete líquido como o perfume e o limoneno. O propilenoglicol inicia sua evaporação na temperatura ambiente e em torno de 156°C evapora totalmente (TATAVARTI, DOLLIMORE & ALEXANDER, 2002; TOXQUI-TERÁN, 2018).

O segundo pico DTG refere-se a volatilização e/ou decomposição de vários componentes no sabonete líquido, entre eles o octildodecanol que se volatiliza em torno de 380°C (CHEMSPIDER, 2020a), a Alantoína que inicia sua decomposição em torno de 200°C (FROTA et al, 2018), a DMDM hidantoína que se volatiliza em torno de 304°C (CHEMSPIDER, 2020c), o Dodecilbenzeno sulfonato de sódio que se

volatiliza em torno de 348°C (CHEMSPIDER, 2020d) e o óleo mineral ou líquido parafínico que inicia sua decomposição térmica em 200°C e finaliza em 345°C (ZMYWACZYK, ZBIŃKOWSKI & SMOGÓR, 2017).

O terceiro pico DTG refere-se à decomposição das microesferas de PE na faixa de 400 a 500°C e a continuidade da decomposição da Alantoína que se estende até em torno de 800°C (FROTA et al, 2018).

Após o terceiro pico DTG nota-se pela curva TG uma continuidade na perda de massa até quase 900°C, de modo constante, o que gera um sinal DTG próximo de zero. Esta perda de massa deve-se, por exemplo, a volatilização da Cocoamidopropil betaína em torno de 650°C (CHEMSPIDER, 2020b) e a continuidade da decomposição da Alantoína até 800°C (FROTA et al, 2018).

Nota-se, também, a impossibilidade de verificar a fusão das microesferas de PE, visto que o sabonete líquido é multimaterial e outros produtos volatilizaram e decompuseram na mesma faixa de temperatura do polímero em questão.

6.1.2.2 Análise Térmica do Polietileno (PE)

Para melhor avaliação do tipo específico de polímero que constitui as microesferas de PE, elas foram separadas do sabonete líquido e analisadas. A Figura 24 apresenta as curvas TG, DTG e DSC para as microesferas de PE separadas do sabonete líquido “L”.

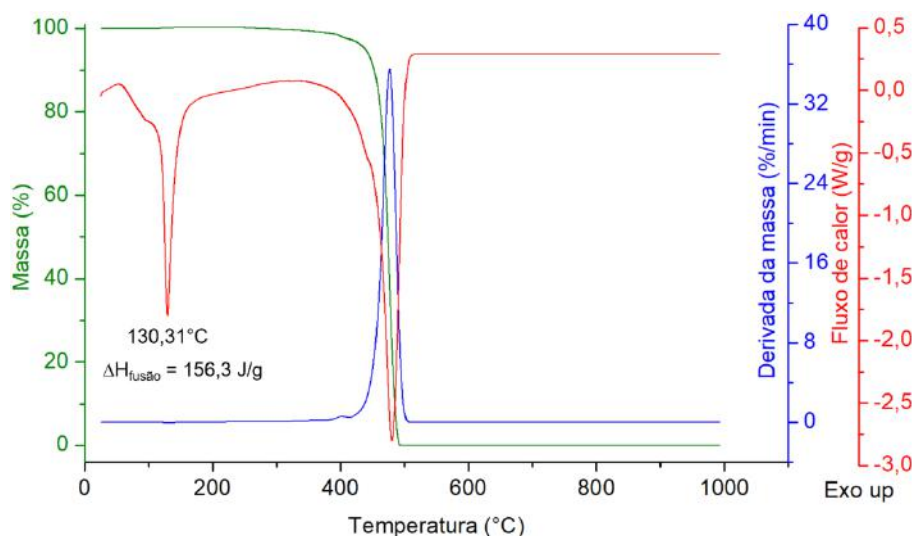


Figura 24: Curvas TG, DTG e DSC para as microesferas de PE analisadas em atmosfera de N₂.

Conforme podemos verificar pelas curvas TG e DTG, o microplástico de PE perde massa em somente uma única etapa onde sofre total decomposição na faixa de 400 até 500°C, processo que é caracterizado pelo pico endotérmico na curva DSC, dadas as condições de atmosfera inerte.

Outro pico DSC endotérmico é notado na curva de fluxo de calor na faixa de temperatura entre 120°C-180°C, processo que ocorre sem variação de massa (TG constante em 100% e DTG igual a zero), o qual refere-se a fusão do microplástico de PE, apresentando temperatura de pico igual a 130,31°C. A entalpia de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$) igual a 156,3 J/g foi obtida pela área do pico DSC de fusão, obtida pela utilização do *software Universal Analysis 2000*, versão 4.5A.

Segundo a Hitachi (1986), para o PE completamente cristalizado, temos um ponto de fusão na temperatura de 142°C e uma entalpia de fusão de 286,7 J/g. O grau de cristalização da amostra pode ser calculado pela razão entre a entalpia de fusão da amostra e a entalpia de fusão do PE completamente cristalizado, assim sendo, para o microplástico temos: grau de cristalização (%) = $(156,3/286,7) \cdot 100 = 54,52\%$.

Para verificar o tipo específico de PE presente no sabonete líquido “L”, a curva DSC para o microplástico em estudo, apresentada na Figura 24, foi comparada com curvas DSC do PE de alta densidade (PEAD), PE de baixa densidade (PEBD) e misturas dos dois polímeros contendo razões PEBD/PEAD iguais a 50/50, 75/25 e 90/10, as quais foram obtidas do trabalho de Fonseca & Harrison (1998) e são apresentadas na Figura 25.

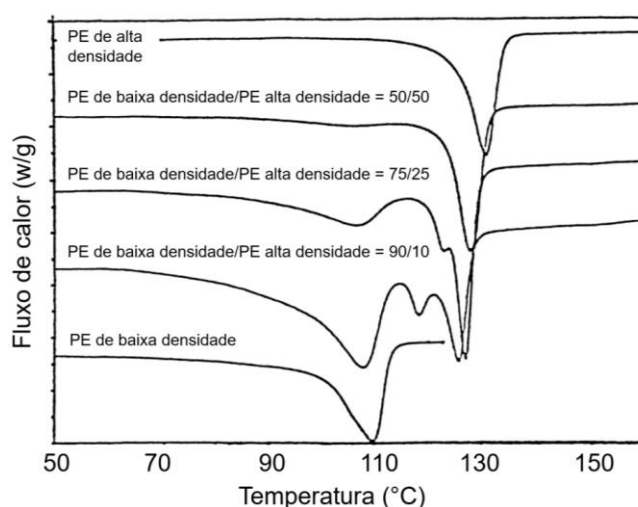


Figura 25: Curvas DSC para o PEBD, PEAD e misturas contendo PEBD/PEAD iguais a 50/50, 75/50 e 90/10.

Fonte: Modificado de Fonseca & Harrison (1998).

A partir da comparação das temperaturas dos picos DSC de fusão, nota-se que o microplástico presente no sabonete líquido “L” é o PE de alta densidade, visto que a temperatura do seu pico de fusão é de 130,31°C e na Figura 25 a curva de fluxo de calor do PEAD é aquela que apresenta temperatura de pico de fusão mais próxima.

Para confirmar essa verificação visual dada pela comparação das temperaturas de pico DSC, foram realizados procedimentos de cálculo, segundo o método estabelecido pela Hitachi (1986), para estimar a densidade do microplástico e confirmar a sua especificação como PEAD.

6.1.2.3 Estimativa da Densidade do Microplástico de Polietileno

A patente americana US3645904 estabeleceu a criação de produtos de limpeza de pele com material de resina sintética plástica em um estado fino de trituração (microplástico), de modo a conferir uma ação de lavagem e remoção mecânica ao mesmo. A principal justificativa para utilização dos microplásticos nesses produtos foi o efeito abrasivo excessivo dos produtos de origem mineral, os quais poderiam machucar a pele (BEACH, 1967).

Dentre os possíveis materiais, essa patente cita que as microesferas de polietileno totalmente passáveis em peneira de 40 mesh e com densidade na faixa de 0,910-0,965 g/cm³ podem ser utilizadas como resina sintética plástica em produtos de limpeza de pele (BEACH, 1967).

Segundo Coutinho, Mello e Santa Maria (2003), o polietileno pode ser classificado de acordo com sua densidade em polietileno de baixa densidade - PEBD (0,91-0,94 g/cm³), polietileno de alta densidade - PEAD (0,94-0,97 g/cm³) e uma terceira classificação intermediária chamada de polietileno linear de baixa densidade-PELBD (0,92-0,94 g/cm³).

Uma classificação mais atual estabelece vários tipos de PE com base na densidade que depende profundamente da ramificação da sua estrutura molecular. Os tipos são: polietileno de alta densidade quase linear (PEAD, 0,94-0,96 g/cm³), polietileno de baixa densidade ramificado (PEBD, 0,915-0,925 g/cm³) e polietileno de média densidade (PEMD, 0,925-0,94 g/cm³) com densidade intermediária. Outras formas comerciais conhecidas do PE incluem o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polietileno de muito baixa densidade (PEMBD) (OKAMURA, 2014; ALGER, 2017).

Conforme já verificado por Análise Térmica, o microplástico presente no sabonete líquido “L” é o PEAD, no entanto, para corroborar com essa afirmação, foi feita uma estimativa do valor de sua densidade utilizando um método proposto pela Hitachi em 1986.

O método verificou que quanto maior foi a densidade do material de PE, maiores foram suas respectivas entalpias de fusão e temperaturas do pico de fusão. Além disso, notou-se uma relação linear entre a entalpia de fusão (J/g) e a densidade do material (g/cm^3), além de uma relação polinomial entre a temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$) e a densidade (HITACHI, 1986). Essas duas relações somadas aos dados obtidos por DSC (entalpia de fusão e temperatura de pico de fusão) possibilitaram estimar a densidade do microplástico de PEAD.

Para obter essas relações, foram levados em consideração os dados de densidade, entalpia de fusão e temperatura de pico para amostras de PEBD e PEAD apresentados por método da Hitachi (HITACHI, 1986) e plotaram-se as curvas entalpia (J/g) x densidade (g/cm^3) e temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$) x densidade (g/cm^3), conforme a Figura 26.

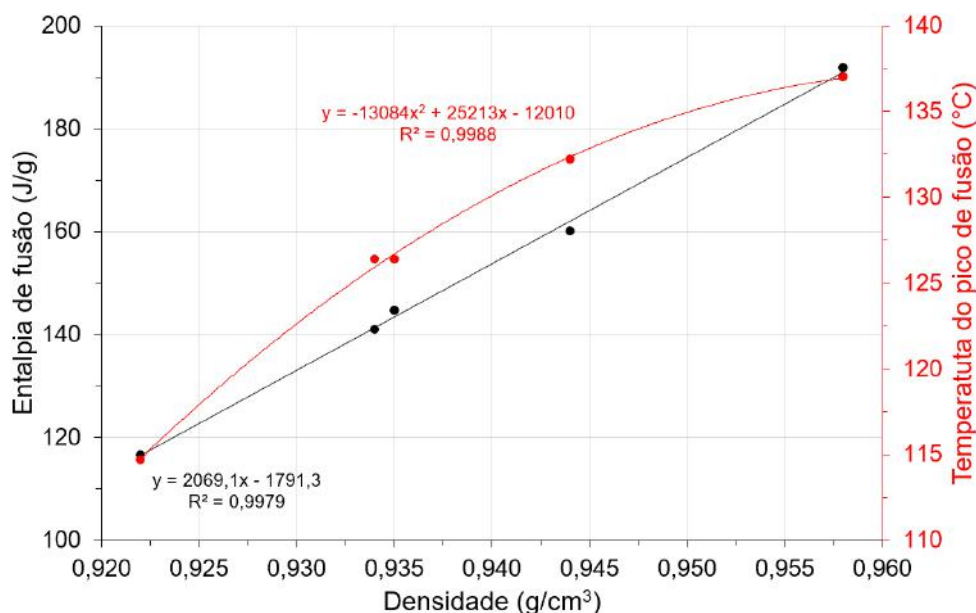


Figura 26: Relações entre entalpia de fusão e temperatura de pico de fusão com a densidade no PE.

Conhecidas as relações, verificou-se pela curva DSC do microplástico a área de seu pico de fusão que corresponde a sua entalpia de fusão (156,3 J/g), e a

temperatura do pico de fusão (130,31°C), conforme apresentado anteriormente na Figura 24.

Utilizando as duas relações e os dados específicos de entalpia de fusão e temperatura do pico de fusão para o microplástico, a densidade foi estimada conforme apresentado a seguir:

a) Estimativa segundo a relação linear entre entalpia de fusão (y) e densidade (x)

$$y=2069,1x-1791,3$$

$$156,3=2069,1x-1791,3$$

$$x=0,9412 \text{ g/cm}^3$$

b) Estimativa segundo a relação polinomial entre temperatura de pico de fusão (y) e densidade (x)

$$y=-13084x^2+25213x-12010$$

$$130,31=-13084x^2+25213x-12010$$

$$x=0,9419 \text{ g/cm}^3$$

Os dados de densidade calculados com as relações entre entalpia de fusão e temperatura de pico de fusão com a densidade no microplástico são apresentados na Figura 27.

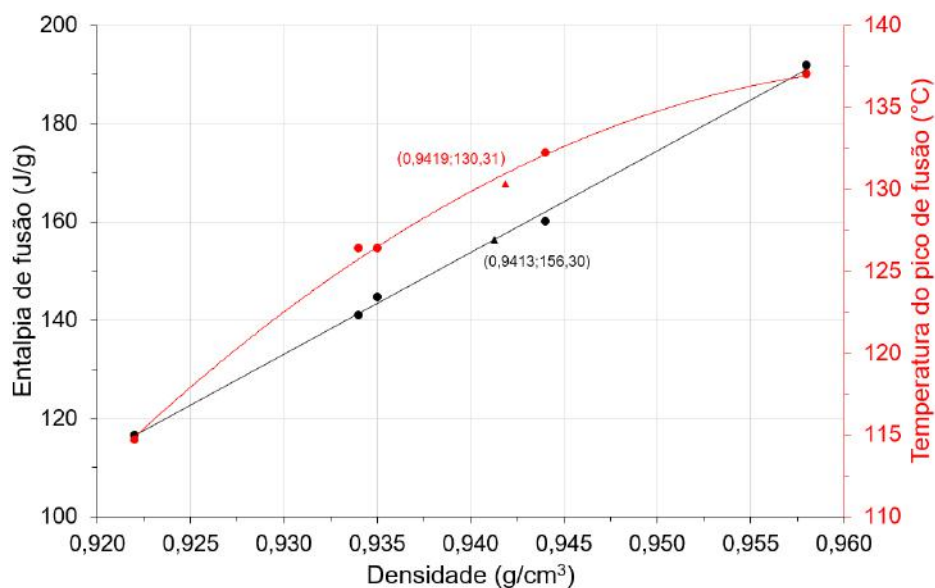


Figura 27: Dados de densidade calculados com as relações entre entalpia de fusão e temperatura de pico de fusão com a densidade no microplástico.

Assim sendo, em termos médios, a densidade estimada para o microplástico é de $(0,9416 \pm 0,0004) \text{ g/cm}^3$, o que o classifica como PEAD, conforme as análises térmicas já tinham confirmado.

6.2. Quantificação Mássica das Microesferas Encontradas no Sabonete Líquido “L” por Método Gravimétrico

A Tabela 8 apresenta os resultados do ensaio gravimétrico no que se refere as massas dos béqueres e papéis de filtro, com e sem as microesferas de PE, o que possibilitou o cálculo da massa de microesferas por grama de sabonete líquido “L”.

Tabela 8: Massa dos béqueres e papéis de filtro com e sem as microesferas de PE.

Béquer	Massa do béquer e papel de filtro (g)	Massa do béquer, papel de filtro e microesferas (g)	Massa de microesferas (g)
1-A	81,7919	81,8149	0,0230
2-A	80,2790	80,3001	0,0211
3-A	81,8119	81,9162	0,1043

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8, pode-se determinar que a massa média de microesferas é de $49,47 \pm 47,50 \text{ mg}$ e, como a massa média de sabonete líquido “L” (calculada pelos dados da Tabela 6) é de $1,0091 \text{ mg}$, a porcentagem mássica de microesferas por grama de sabonete líquido “L” é de 4,90% p/p. Os altos valores do desvio padrão se devem ao fato do produto ser altamente viscoso e não possuir uma distribuição homogênea do microplástico em sua composição

Como na Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQ) para o sabonete líquido “L” é especificado um percentual mássico de 1 a 5% de microesferas de PE, apesar do valor do desvio padrão, o método gravimétrico desenvolvido confirma essa informação.

6.3. Avaliação dos Processos de Separação das Microesferas do Sabonete Líquido “L”

6.3.1. Avaliação do Processo de Centrifugação utilizando MEV e Análise Térmica

A Figura 28 apresenta a aparência dos *ependorfs* após o processo de centrifugação e a Figura 29 apresenta as micrografias eletrônicas do sabonete líquido “L” localizado na parte superior e da parte inferior de um desses *ependorfs*.



Figura 28: Eppendorfs após o processo de centrifugação do sabonete líquido “L”.

De acordo com a Figura 28, ocorreu visivelmente uma separação por densidade das microesferas para a parte superior do *ependorf*, o que já era esperado, visto que a densidade do polímero é inferior à da fração líquida do sabonete líquido.

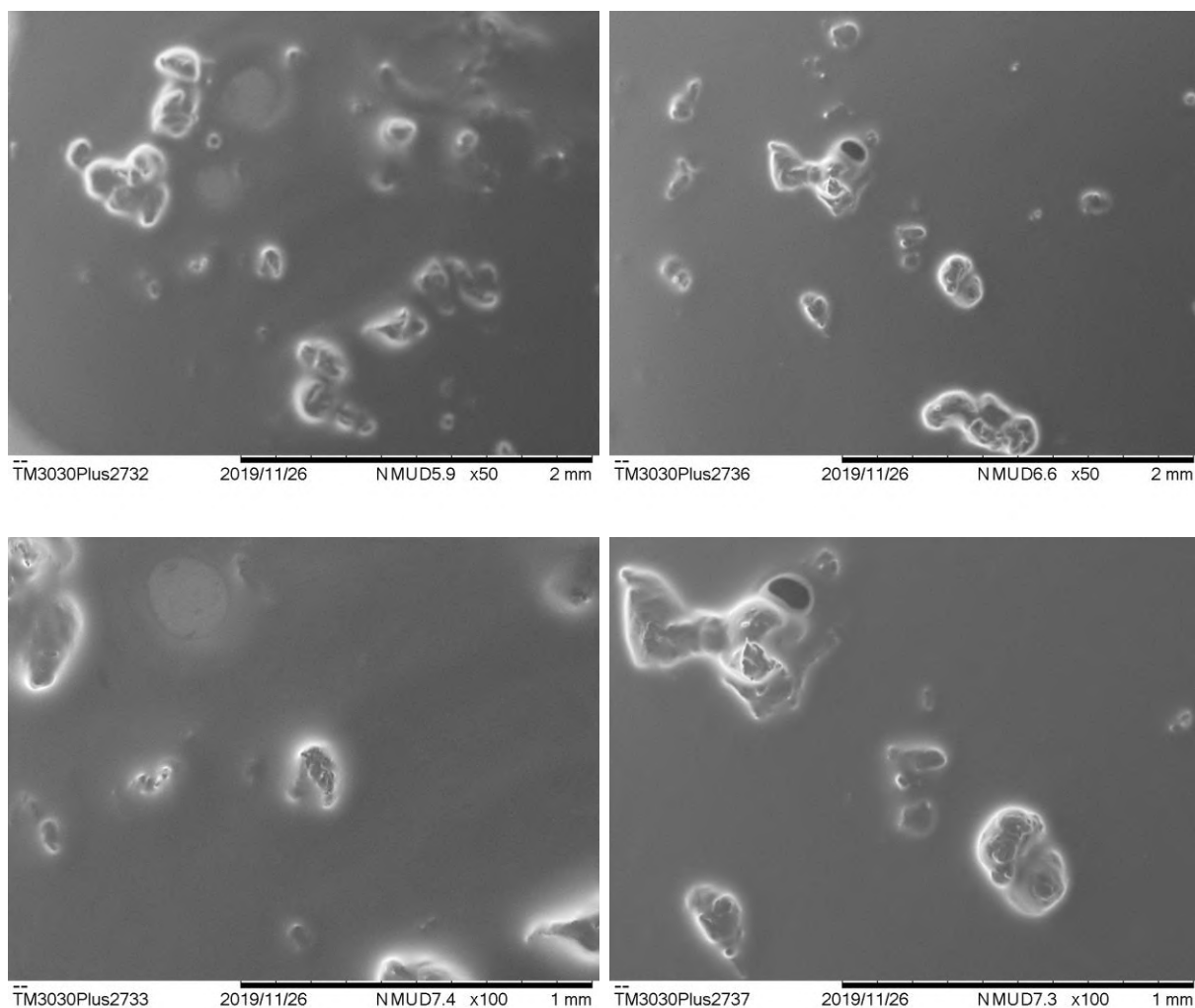


Figura 29: Micrografias eletrônicas da parte superior (esquerda) e da parte inferior (direita) do *eppendorf*.

Pela análise de MEV, verificou-se que a separação por centrifugação não foi eficiente, visto que as microesferas estavam presentes tanto na parte superior quanto na inferior.

Por Análise Térmica, as microesferas de PE também foram constatadas na parte superior e inferior do sabonete líquido “L” centrifugado (Figura 30), sendo identificadas pelo processo de fusão que sofrem entre 115°C e 140°C, o qual é responsável pelo pico DSC endotérmico nessa faixa de temperatura.

Além disso, conforme pode ser verificado pelas curvas TG e DTG, na fusão das microesferas não ocorre variação de massa e a curva TG é constante e a DTG é zero no intervalo de temperatura entre 115 e 140°C.

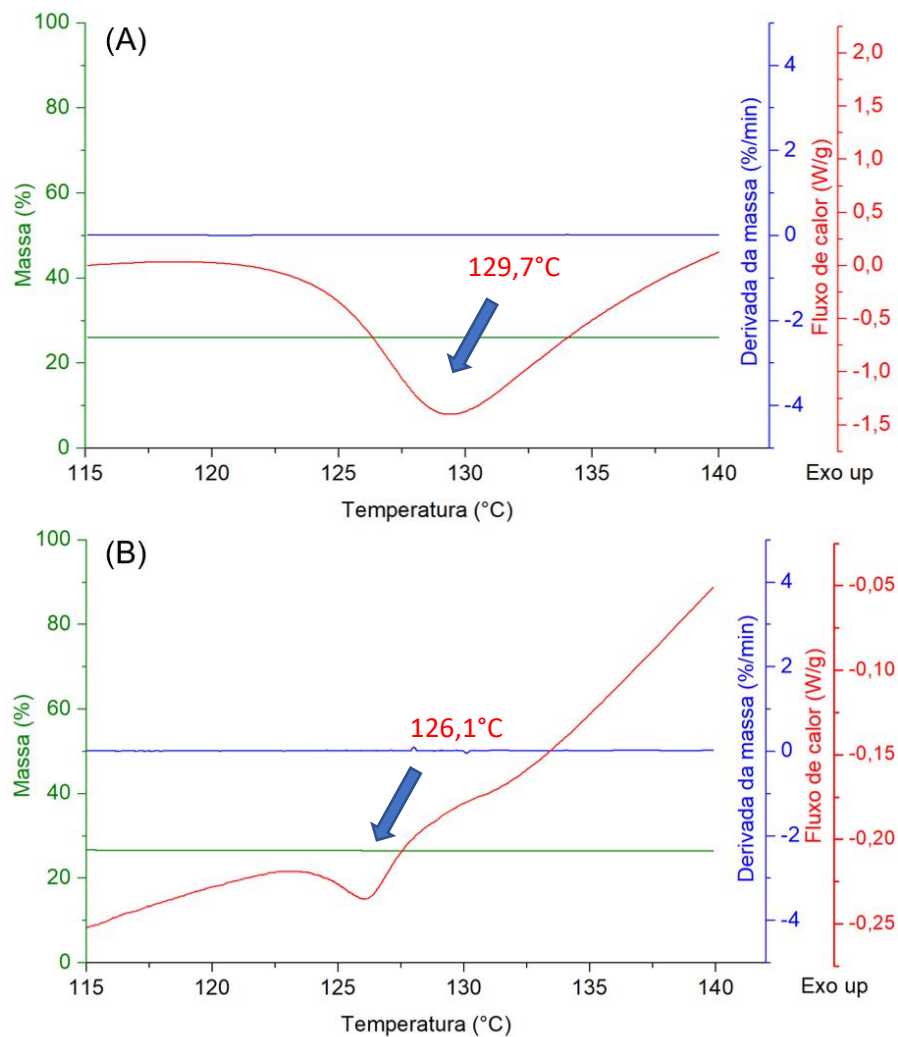


Figura 30: Curvas TG, DTG e DSC para a parte superior (A) e inferior (B) do *eppendorf*.

Pela análise das temperaturas dos picos de fusão, verificou-se que as microesferas da parte superior sofreram fusão em 129,7°C e as da parte inferior em 126,1°C, o que classifica as microesferas da parte superior em PEAD (densidade igual a 0,9408 g/cm³) e as da parte inferior em PEMD (densidade igual a 0,9354 g/cm³), conforme cálculo realizado utilizando a relação polinomial entre temperatura de pico de fusão (y) e densidade (x) apresentada na Figura 26.

Esse outro tipo de PE identificado é um indicativo da variabilidade da densidade das microesferas presentes no sabonete líquido “L”, entre média e alta (OKAMURA, 2014; ALGER, 2017).

Outro detalhe da Figura 30 é a curva DSC para a parte inferior do sabonete líquido “L” centrifugado, onde após a fusão das microesferas a curva sobe

(temperatura > 130°C), o que é chamado de desvio de linha base, a qual não foi corrigida.

6.3.2. Avaliação do Processo de Filtração utilizando MEV e Análise Térmica

A Figura 31 apresenta as micrografias eletrônicas para o sabonete líquido “L” filtrado e a Figura 32 apresenta o material retido (microesferas de PE) sob a superfície da membrana PVDF, a qual se encontrava no compartimento de microfiltração.

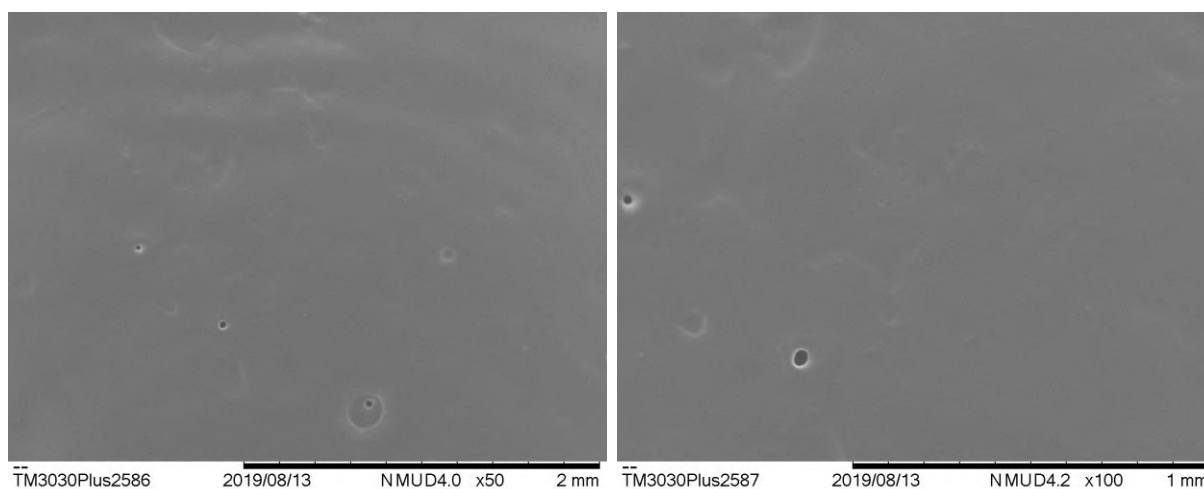


Figura 31: Micrografias eletrônicas para o sabonete líquido “L” filtrado utilizando Seringa e Membrana de PVDF.

Conforme podemos verificar pela Figura 31, o processo de filtração utilizando a seringa e a membrana PVDF foi eficaz na separação das microesferas de PE, as quais estão ausentes nas micrografias. Essa situação já era esperada visto que a abertura de poro da membrana PVDF é de 0,2 μm , e a microesferas apresentaram comprimento médio de $195,2 \pm 100,9 \mu\text{m}$. Utilizou-se o termo “comprimento” para a microesfera em função de que realmente não é uma microesfera, e sim um microfragmento, conforme visto no item 6.1.1.

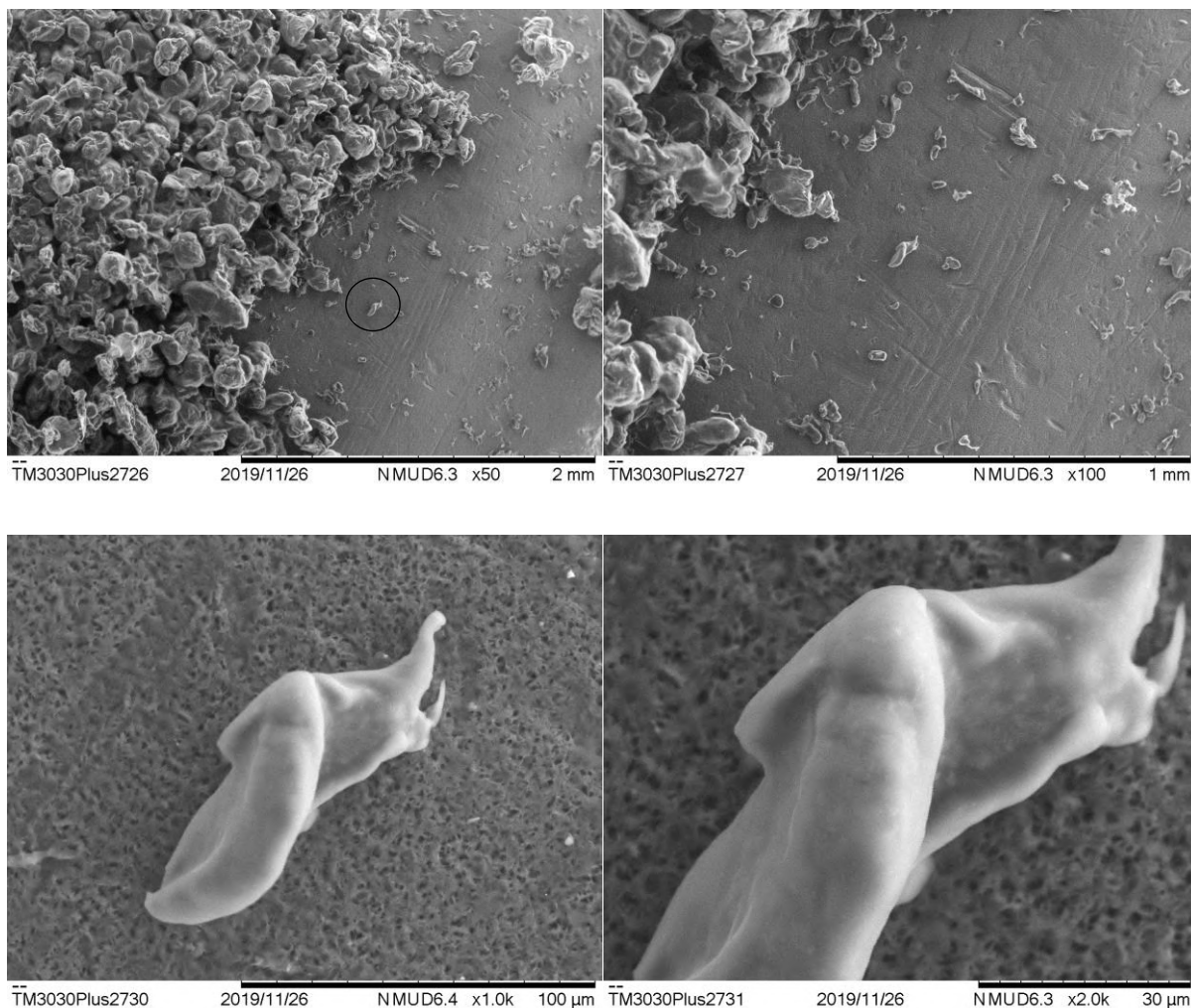


Figura 32: Micrografias eletrônicas para o material retido (microesferas de PE) sob a superfície da membrana PVDF. Ampliações no círculo da micrografia com zoom de 50x.

Conforme podemos verificar na Figura 32, a abertura de poro de $0,2\ \mu\text{m}$, presente na membrana PVDF, atuou como barreira para todos os microplásticos existentes no sabonete líquido “L”. Uma possibilidade negativa é a existência no sabonete líquido “L” de plásticos com comprimento menor do que $0,2\ \mu\text{m}$, como por exemplo os nanoplásticos, os quais só seriam filtrados por membranas de menor diâmetro do poro.

Por Análise Térmica do sabonete líquido “L” filtrado e do material retido sob a superfície da membrana, foram obtidas as curvas TG, DTG e DSC apresentadas na Figura 33.

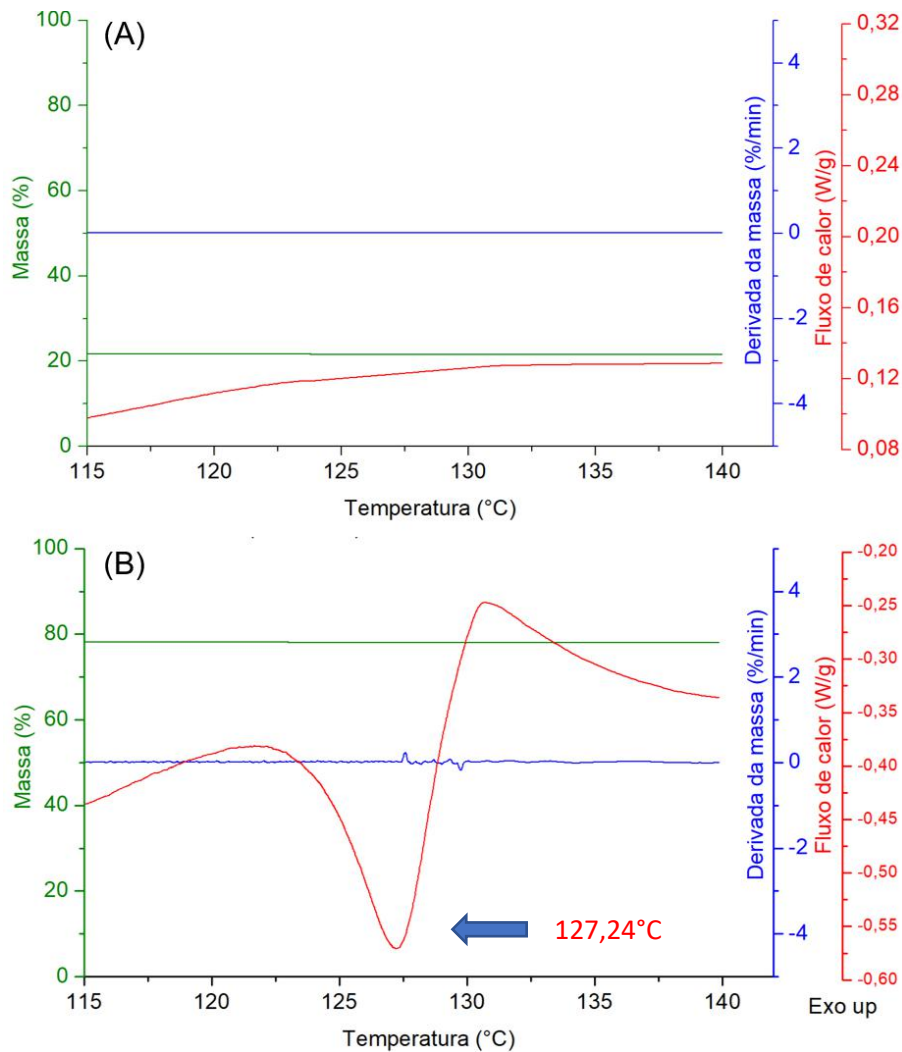


Figura 33: Curvas TG, DTG e DSC para o sabonete líquido “L” filtrado (A) e para o material retido na membrana PVDF (B). (marcação dos pontos)

Na Figura 33, conforme pode ser verificado pelas curvas DSC do sabonete líquido “L” filtrado, não foi identificado o pico característico de fusão das microesferas, o que indica a sua ausência no material, confirmando o resultado do MEV.

O material retido na membrana são as microesferas de PE, as quais apresentaram pico de fusão em 127,24°C, o que as classifica como PEMD (densidade igual a 0,9370 g/cm³), conforme cálculo realizado utilizando a relação polinomial entre temperatura de pico de fusão (y) e densidade (x) apresentada na Figura 26.

6.4. Identificação dos Possíveis Impactos Gerados no Uso dos Sabonetes Líquidos “A”, “L” e “L” Filtrado com adição de Macaúba

6.4.1. Demanda Química de Oxigênio Estimada

A Tabela 9 apresenta os resultados de COT e de DQO efetiva para soluções que simularam a utilização do sabonete líquido “L” filtrado e do sabonete líquido “A”.

Tabela 9: Valores de COT e DQO para soluções simuladas de sabonetes líquidos “L” filtrado e “A”.

Sabonete Líquido	Concentração de sabonete líquido (g/100 mL)	COT (mg C/L)	DQO efetiva (mg O ₂ /L)
Solução 1 “L” filtrado	0,084	115,0	306,7
Solução 2 “L” filtrado	0,158	175,3	467,5
Solução 3 “L” filtrado	0,223	260,2	693,9
Solução 1 “A”	0,066	45,0	120,0
Solução 2 “A”	0,153	108,2	288,5
Solução 3 “A”	0,211	143,8	383,5

Conforme podemos verificar, as soluções simuladas do sabonete líquido “A” apresentaram impacto de consumo de O₂ dissolvido na água muito inferior ao sabonete líquido “L”. Em termos comparativos, as DQOs efetivas das soluções 1, 2 e 3 de sabonete líquido “L” filtrado foram de 2,56, 1,62 e 1,81 vezes maiores que os valores calculados para as respectivas soluções de sabonete líquido “A”.

Assim sendo, levando em conta que o sabonete líquido “L”, além de possuir as microesferas, também consome mais oxigênio dissolvido na água quando utilizado, a sua substituição pelo sabonete líquido “A” é primordial, visto que além de resolver o problema de descarte das microesferas, o efluente produzido pelo seu uso é menos danoso para a vida aquática em termos de consumo de oxigênio dissolvido.

6.4.2. Uso de Carbono Fóssil

No sabonete líquido “L” são encontradas cerca de 4,90% de microesferas de PE (C₂H₄)_n, as quais são de origem fóssil. Como 85,70% do PE é carbono, então o

sabonete líquido “L” possui cerca de 4,20% de carbono fóssil derivado dos microplásticos.

No sabonete líquido “L” filtrado não são considerados esses 4,20% de carbono proveniente das microesferas de PE visto que elas foram removidas. Para substituir o material abrasivo retirado, foi adicionado um abrasivo de macaúba (Figura 15) na proporção mássica de 4,90% com o sabonete líquido.

Para determinar a quantidade de carbono fixo no abrasivo de macaúba, procedeu-se a análise imediata dessa biomassa que é apresentada na Figura 34.

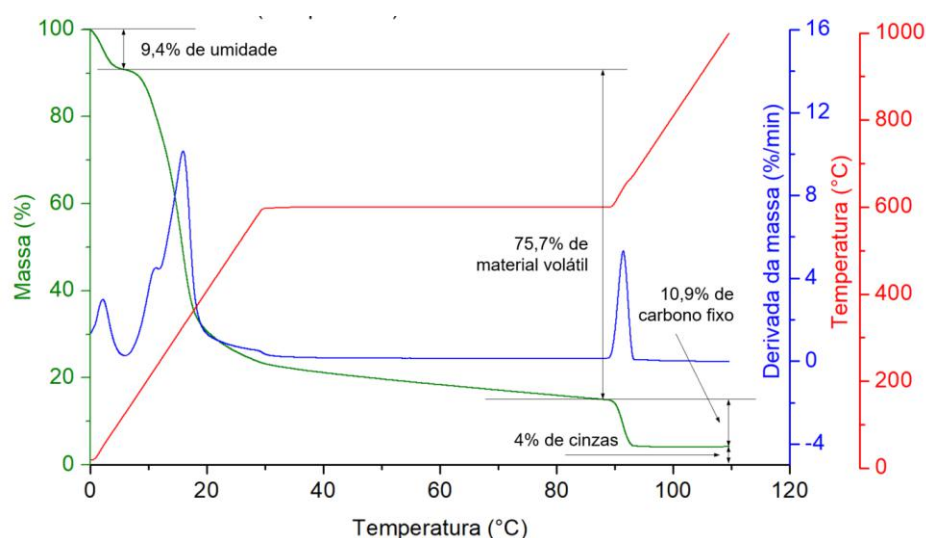


Figura 34: Análise imediata para o abrasivo de macaúba.

De acordo com a Figura 34, podemos observar que o abrasivo de macaúba apresenta 9,40% de umidade, 75,70% de material volátil, 10,90% de carbono fixo e 4,00% de cinzas. Assim sendo, supondo a utilização de 4,90% de abrasivo de macaúba no sabonete líquido “L” filtrado, cerca de 0,53% será de carbono renovável e de decomposição rápida no meio ambiente.

A utilização do sabonete líquido “L” impactará o meio ambiente tanto pelo uso de uma fonte não-renovável, o petróleo que é a base da cadeia de produção do PE, quanto pelo efeito das microesferas na cadeia alimentar, podendo chegar ao ser humano. A remoção de suas microesferas, seguida da adição do abrasivo de macaúba, reduz a quantidade de carbono fóssil presente em sua composição. Além disso, computa com a retirada de carbono da atmosfera (pela fotossíntese da macaúba), o qual quando for lançado no meio ambiente será degradado em muito menos tempo que o material polimérico.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no estudo, foi possível concluir que:

Por visualização das micrografias, os microplásticos de PE apresentaram tamanhos e formas variadas com cavidades e dobras, o que provavelmente irá auxiliar seu comportamento como vetor de poluentes. Verificou-se também que os microplásticos não se assemelhavam a microesferas, sendo melhor definidos como microfragmentos de PE.

Pela análise das micrografias eletrônica pelo *software* de imagem e pelo *software* estatístico, foi possível constatar que as microesferas apresentaram comprimento médio de $195,2 \pm 100,9 \mu\text{m}$, na faixa granulométrica entre 24,4 e 493,8 μm .

Por análise dos picos DSC de fusão e entalpia de fusão das microesferas, estimou-se que sua densidade média é de $0,9416 \pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$, classificando-as como PEAD com grau de cristalização de 54,52%.

Através do método gravimétrico, estimou-se um % p/p de 4,90% de microesferas presentes no sabonete líquido, o que estava dentro do limite de 1-5% estabelecido pela Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQ) do sabonete líquido “L”.

Dentre os processos de separação das microesferas estudados, a filtração por membrana de PVDF foi eficiente devido à ausência de microplásticos, o que foi verificado visualmente por MEV e constatado por análise térmica devido a ausência de fusão do PE.

Comparando os cálculos de DQO efetiva das soluções de sabonetes líquidos “A” e “L” filtrado, constatou-se que o efeito nocivo no meio aquático do sabonete líquido “A” foi menor, visto que o sabonete líquido “L” filtrado apresentou consumos de oxigênio dissolvido 2,56, 1,62 e 1,81 vezes maiores, respectivamente.

Em relação ao uso de carbono fóssil, o sabonete líquido “L” apresentou cerca de 4,20% de carbono proveniente de fontes não-renováveis, diferente do caso do sabonete líquido “L” filtrado com material abrasivo de macaúba, o qual apresentou 0,53% de carbono renovável, que poderá ser degradado em muito menos tempo que as microesferas quando disposto no meio ambiente.

Portanto, pode-se concluir que há possibilidade e necessidade de adaptação da indústria de cosméticos de maneira sustentável, mitigando a utilização de

microplásticos e, conseqüentemente, de combustíveis fósseis. Com isso, espera-se investimento em materiais abrasivos de fontes alternativas e biodegradáveis que respeitem a legislação brasileira e não coloquem a população e o meio ambiente em risco.

8. SUGESTÃO

Com os resultados encontrados neste projeto, ramificam-se diversas oportunidades de desenvolvimento de estudo e pesquisa que podem ser exploradas.

O epicarpo da macaúba possui um efeito abrasivo considerável e que foi capaz, qualitativamente, de remover sujidades das mãos durante a realização de testes paralelos. Com isso, deixa-se em aberto a possibilidade de explorar ainda mais a sua eficiência na limpeza de mãos e aplicação em outros ramos de *skincare*, como: esfoliação facial; esfoliação corporal; dentre outros.

Os sabonetes líquidos estudados apresentaram complexidade de componentes que não foram explorados sobre a sua origem. Portanto, há possibilidade de verificar maiores impactos negativos causados pela cadeia produtiva destes tipos de produto.

As microvilosidades dos microplásticos podem funcionar como vetores de poluentes. Estudos prospectivos sobre o impacto do transporte destes poluentes em meio aquático e pelos níveis tróficos podem ser considerados.

Além do polietileno, outros polímeros são bastante utilizados como microplásticos de efeito abrasivo na indústria de cosméticos como, por exemplo, os polímeros derivados de acrilatos. Estudos aprofundados sobre esse tipo de material e o impacto da sua produção podem, também, ser considerados.

Espera-se, portanto, que os tópicos em aberto despertem ainda mais a preocupação com a ascendência do microplástico e o interesse no desenvolvimento de novos estudos, ainda mais aprofundados, sobre o impacto negativo destas partículas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

“5310 TOTAL ORGANIC CARBON (TOC), 2017”, STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER.

ALGER, M. Polymer Science Dictionary, 3rd ed. Springer, 2017. doi: 10.1007/978-94-024-0893-5.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. (1993). *The Bakelizer*. Washington DC: ACS Office of Public Outreach. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/bakelite/the-bakelizer-commemorative-booklet.pdf>>, acesso dia 05/10/2019.

ANDRADY, A. L; NEAL, M. A. *Applications and societal benefits of plastics*, Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci. 364 (1526) (2009), p. 1977-1984.

BARNES, D. K. A; GALGANI, F; THOMPSON, R. C; BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments, Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 364 (1526) (2009), p. 1985-1998.

Beach, W.J. (1967). United States Patent 3645904 for Skin Cleaner. United States; 3,645,904, Filed July 27, 1967, <http://www.google.co.uk/patents/US3645904>.

BRASIL. Projeto de Lei n. 6528/2016 de, 22 de nov. de 2016. **PL 6528/2016**. Brasil, nov. 2017. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=2117806>>. Acesso em: 04/09/2019

BROWNE, M.A; GALLOWAY, T.S; THOMPSON, R.C. (2010). Spatial patterns of plastic debris along Estuarine shorelines. Environ. Sci. Technol. 44, p. 3404–3409.

Butterworth-Heinemann, 2006, <<https://doi.org/10.1016/B978-075067963-3/50000-X>>.

BUGONI, L., KRAUSE, L., VIRGÍNIA, P.M., 2001. *Marine Debris and Human Impacts on Sea Turtles in Southern Brazil*. *Marine Pollution Bulletin* 42 (12), 1330–1334.

CAREGNATTO, Bianca Daniele; GARCIA, Giselle Albino; DUVERNAY, Ana Júlia von Borell. Estudo Comparativo Entre Esfoliante Químico e Enzimático no Processo de Esfoliação Facial. 2011. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Cosmetologia e Estética, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2011. Disponível em:

<<http://siaibib01.univali.br/pdf/Bianca%20Caregnatto,%20Giselle%20Albino%20Garci a.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

CARPENTER, E. J., & SMITH, K. L. (1972). *Plastics on the Sargasso Sea Surface. Science*, 175(4027), 1240–1241. doi:10.1126/science.175.4027.1240.

CHEMSPIDER. Search and share chemistry. Royal Society of Chemistry. *Octildodecanol*. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.20125.html>>, acesso dia 19/01/2020a.

CHEMSPIDER. Search and share chemistry. Royal Society of Chemistry. *Cocamidopropyl betaine*. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.19106.html?rid=422837e6-60d6-446e-a1ed-624dd27b2947>>, acesso dia 19/01/2020b.

CHEMSPIDER. Search and share chemistry. Royal Society of Chemistry. *DMDM hydantoin*. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.21482.html>>, acesso dia 19/01/2020c.

CHEMSPIDER. Search and share chemistry. Royal Society of Chemistry. *Dodecylbenzene*. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.28977.html>>, acesso dia 19/01/2019d;

COLOMBO, C. A; CHORFI BERTON, L. H; AZEVEDO FILHO, J. A; CARVALHO, C. R. L; HERNANDEZ, B. G. F. H; SIQUEIRA, W. J. (2016). Instituto Agrônomo: Macaúba: múltipla e sustentável. Disponível em: <<http://oagronomico.iac.sp.gov.br/?p=21>>, acesso dia 23/10/2019.

CORCORAN, P.L; BEISINGER, M.C; GRIFI, M. (2009). *Plastic and beaches: a degrading relationship*. Mar. Pollut. Bull. 58, p. 80–84.

COSTA, J. P; SANTOS, P. S. M; DUARTE, A. C; T. ROCHA-SANTOS, T. A. P. *(Nano)plastics in the environment e sources, fates and effects*, Sci. Total Environ. 566-567, (2016), p. 15-26.

COUTINHO, F. B; MELLO, I. L; SANTA MARIA, L. C. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

CRAWFORD, C. B; QUINN, B. *Microplastic Pollutants*. Elsevier, 2017. <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00001-3>>.

SANTOS, Michelly C. dos et al. Adsorção e propriedades de volume de misturas binárias água álcool: um experimento didático com base em medidas de tensão superficial. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 7, p.1598-1602, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n7/a31v33n7.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2019.

ECHA, EUROPEAN CHEMICAL AGENCY. *Beat The Micro Bead: List of mycroplastics*. (2019a). Disponível em: <https://www.beatthemicrobead.org/wp-content/uploads/2019/07/Red-List_new_ECHA.pdf>, acesso dia 20/01/2019.

ECHA, EUROPEAN CHEMICAL AGENCY. *Restriction Report: Microplastics. Appendix D1*. (2019). Helsinki, Finland. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/documents/10162/bddc25f0-c50c-21c0-6b48-3c3dedd2c81d>>, acesso dia 20/01/2020.

FARIAS, V. C. DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA ESTABILIDADE PRELIMINAR DE FORMULAÇÕES DE SABONETE CREMOSO CONTENDO ÓLEO E SEMENTES DE ALGODÃO (*Gossypium herbaceum* L.). (2014). 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Farmácia, Centro Universitário Luterano de Palmas, Palmas, 2014.

FREINKEL, S. (2011). *Plastic: A Toxic Love Story*. Houghton Mifflin Harcourt.

FONSECA, Claudia A.; HARRISON, Ian R. An investigation of co-crystallization in LDPE/HDPE blends using DSC and TREF. *Thermochimica Acta*, Pennsylvania, v. 313, n. 1, p.37-41, 18 dez. 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603197004656>>. Acesso em: 18 out. 2019.

FROTA, H. B. M; MENEZES, J. E. S. A; SIQUEIRA, S. M. C; RICARDO, N. M. P; ARAÚJO, T. G; SOUZA, C. A. G; BANDEIRA, P. N; DOS SANTOS, H. S. (2018). Preparação, caracterização físico-química e liberação controlada de micropartículas de galactomanana contendo Alantoína. *Quim. Nova*, Vol. 41, No. 5, 544-549.

GALL, S.C; THOMPSON, R.C. (2015). *The impact of debris on marine life*. *Mar. Pollut. Bull.* 92 (1–2), 170–179.

GARCÍA, R., PIZARRO, C., LAVÍN, A. G., et al., “*Biomass proximate analysis using thermogravimetry*” *Bioresource Technology*, v. 139, pp. 1–4, 2013.

HALL, C.; SAFRANKO, J.; STENGER, V. (1963): *Rapid Combustion Method for the Determination of Organic Substances in Aqueous Solution*. *Journal of Analytical Chemistry*, 35, p 315-319, 1963.

HITACHI. Application Brief. DSC measurement of Polyethylene: The correlation of polyethylene density and melting. (1986). Disponível em: <https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_026e.pdf>, acesso dia 15/12/2019.

HOSS, D.E; SETTLE, L.R. (1990). *Ingestion of plastic by teleost fishes*. In: *Proceedings of the Second International Conference on Marine Debris 2–7 April 1989*,

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial*. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

JI LI, GUOBING LUO, LINGJUN HE, JING XU & JINZE LYU (2017): *Analytical approaches for determining chemical oxygen demand in water bodies: A review*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. China: Taylor & Francis Group.

LI, W. C; TSE, H. F; FOK, L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, Volumes 566–567, (2016), p. 333-349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. D. C. *Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.

MAYORAL, M. C.; IZQUIERDO, M. T.; ANDRÉS, J. M.; RUBIO, B. *Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis*. *Thermochim. Acta*, v. 370, p. 91-97, 2001.

MENDES, S; CARVALHO, R.H; FARIA, A.F; SOUSA, B.M. (2015). *Marine debris ingestion by Chelonia mydas (Testudines: Cheloniidae) on the Brazilian coast*. *Mar. Pollut. Bull.* 92 (1–2), 8–10.

NETO, V. J.; SANTOS, B. C.; TORRES M. É.; ESTRELA, C.; **BOXPLOT: UM RECURSO GRÁFICO PARA A ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS**

QUANTITATIVOS (2017). Rev. Odontol. Bras. Central; 26(76), p 1-6, 2017. Disponível em: <<https://www.robrac.org.br/seer/index.php/ROBRAC/article/download/1132/897/>>, Acesso dia 20/10/2019.

OKAMURA, T. *Polyethylene (PE; Low Density and High Density)*. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1–5. Springer, 2014. doi:10.1007/978-3-642-36199-9_252-1.

PEDROSO, N. ENTREVISTA FARMACÊUTICA fala de pesquisa com esfoliantes produzidos com sementes de goiaba deixadas como resíduos industriais. (2018). Elaborado por Aloísio Brandão. Disponível em: <<http://www.cff.org.br/noticia.php?id=4899&titulo=ENTREVISTA+FARMAC%C3%8A+UTICA+fala+de+pesquisa+com+esfoliantes+produzidos+com+sementes+de+goiaba+deixadas+como+res%C3%ADduos+industriais>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

RIO DE JANEIRO (Estado). Lei n. 8090, de 30 de ago. de 2018. **Lei 8090/18**. Rio de Janeiro, RJ, ago. 2017. Disponível em: <<https://gov-rj.jusbrasil.com.br/legislacao/620825134/lei-8090-18-rio-de-janeiro-rj?ref=feed>>. Acesso em: 04/09/2019

ROCHA-SANTOS, T. A. P; DUARTE, A. C. *Comprehensive Analytical Chemistry: Characterization and Analysis of Microplastics*. Elsevier, 2017. Volume 75.

ROMEO, T; PIETRO, B; PEDÀ, C; CONSOLI, P; ANDALORO, F; FOSSI, M.C. (2015). *First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea, Marine Pollution Bulletin, 15 June 2015, 95(1), p. 358–361.*

RYAN, P.G. (1987). *The incidence and characteristics of plastic particles ingested by seabirds. Mar. Environ. Res. 23, p. 175-206.*

SCHUYLER, Q; HATDERTY, B.D; WILCOX, C; TOWNSEND, K. (2014). *Global Analysis of Anthropogenic Debris Ingestion by Sea Turtles. Conserv. Biol. 28(1), 129.*

SILVA, G. C. R; ANDRADE, M. H. C. Extração dos óleos do fruto da macaúba do norte de Minas Gerais: rota de processamento e viabilidade econômica. Revista de Economia Agrícola, São Paulo, v. 61, n. 1, p.23-34, out. 2015.

STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. S. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. Boletim de

Pesquisa Florestal, v. 16, p. 55–59, 1988.

TATAVARTI, A. S; DOLLIMORE, D; ALEXANDER, K. S. (2002). *A Thermogravimetric Analysis of Non-polymeric Pharmaceutical Plasticizers: Kinetic Analysis, Method Validation, and Thermal Stability Evaluation*. AAPS PharmSci 2002, V. 4(4).

THOMPSON, R. C. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, 304(5672), 838–838. doi:10.1126/science.1094559.

TOXQUI-TERÁN, A; LEYVA-PORRAS, C; RUÍZ-CABRERA, M; CRUZ-ALCANTAR, P; & SAAVEDRA-LEOS, M. (2018). *Thermal Study of Polyols for the Technological Application as Plasticizers in Food Industry Polymers*, 10(5), 467. doi:10.3390/polym10050467.

VERT, M; Y. DOI, Y; HELLWICH, K. H; HESS, M; HODGE, P; KUBISA, P; RINAUDO, M; F. SCHUE, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC recommendations 2012), *Pure Appl. Chem.* 84 (2) (2012), p. 377-410.

WOODARD & CURRAN. *Industrial Waste Treatment Handbook* (Second Edition),

WRIGHT, S.L; ROWE, D; THOMPSON, R.C; GALLOWAY, T.S. (2013). Microplastic ingestion decreases energy reserves in marine worms. *Curr. Biol.* 23 (23), 1031–1033.

ZARFL, C; MATTHIES, M. (2010). *Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic?* *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1810–1814.

ZMYWACZYK, J; ZBIŃKOWSKI, P; SMOGÓR, H. Cooling of High-Power LED Lamp Using a Commercial Paraffin Wax. *Int J Thermophys* 38, 45 (2017). <<https://doi.org/10.1007/s10765-017-2180-3>>.