



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOAQUIM RODRIGUES DE VASCONCELOS NETO

**ESTUDO DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO DOS METAIS Pb^{2+} , Cu^{2+} E Ni^{2+} EM
MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO**

FORTALEZA

2020

JOAQUIM RODRIGUES DE VASCONCELOS NETO

ESTUDO DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO DOS METAIS Pb^{2+} , Cu^{2+} E Ni^{2+} EM
MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira

Coorientadora: Prof^a Dra. Carla Bastos Vidal.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V45e Vasconcelos Neto, Joaquim Rodrigues de.
Estudo do fenômeno de adsorção dos metais Pb 2+, Cu 2+ E Ni 2+ em microplástico de polietileno / Joaquim Rodrigues de Vasconcelos Neto. – 2020.
85 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira. Coorientação: Profa. Dra. Carla Bastos Vidal.
1. polietileno. 2. microplásticos. 3. cinética. 4. isotermas. 5. metais pesados. I. Título.

CDD 540

JOAQUIM RODRIGUES DE VASCONCELOS NETO

ESTUDO DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO DOS METAIS Pb^{2+} , Cu^{2+} E Ni^{2+} EM
MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a Dra. Carla Bastos Vidal (Coorientadora)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof. Dr. Diego de Quadros Melo
Instituto Federal do Sertão Pernambuco (IF-Sertão)

Prof^a Dra. Dávila de Souza Zampieri
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar presente em minhas orações, sempre me dando as únicas duas coisas que peço: saúde para trabalhar e dedicação para estudar.

À minha família, por me proporcionar todo o subsídio afetivo e monetário para que essa fase tão difícil pudesse ser concretizada.

Aos orientadores, André Henrique Barbosa de Oliveira e Carla Bastos Vidal, pelas suas orientações, conselhos e ensinamentos. Além de terem garantido que eu pudesse finalizar este trabalho com segurança.

Ao professor Ronaldo Ferreira do Nascimento, por ter aberto as portas de seus laboratórios para que assim, a pesquisa pudesse ser realizada.

Aos laboratórios em que análises de caracterização foram realizadas. Laboratório de Raios-X (LRX), pelas medidas de raios-X; Central Analítica, pelas medidas de MEV.

À CAPES por fornecer a bolsa de estudos essencial para a minha permanência na pós-graduação.

Ao programa de pós-graduação por possibilitar esse meu crescimento como um profissional de química.

Aos meus amigos de laboratório que me corrigiram, ensinaram e apoiaram ao longo desses anos: Hélio, Mayza, Daniel, Rouse, Iara, Jonas, Juliene, Breno, Amanda, Marcos dentre outros.

Aos amigos que a vida trouxe que ajudaram nos momentos de dificuldade: Thays, Will, Romero, Alan, Luiz, Bianca.

RESUMO

Preocupações em torno da poluição ambiental por microplásticos (MPs) que são plásticos com tamanho menor que 5 mm e o seu potencial de concentrar e transportar poluentes, como os metais pesados, estão nas atuais pautas no meio científico. A combinação dos seus efeitos poluentes amplia a problemática dos MPs no meio ambiente. O presente trabalho visou estudar o processo de adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em polietileno (PE). As caracterizações (TGA, MEV – EDS, FTIR) feitas do MP, possibilitaram a verificação do material como PE. Com a utilização da técnica de FRX pode-se constatar que a adsorção ocorreu. A solução utilizada para os testes de adsorção foi preparada em pH 3,0 em forma multielementar. No estudo de cinética de adsorção em sistema multielementar e monoelementar foram empregados os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, sendo constatado este como o principal mecanismo que governa a velocidade de adsorção. O modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris demonstrou uma difusão muito rápida dos metais nos instantes iniciais apesar da pequena resistência de filme externo na superfície do PE. Foram realizados testes de equilíbrio de adsorção, em que, os níveis de concentração da solução metálica multielementar foram empregados afim de determinar a capacidade máxima de adsorção do PE. Os resultados revelam que o Ni^{2+} apresentou bons coeficientes de determinação em todos os modelos (Langmuir, Freundlich e Sips). O Pb^{2+} apresentou a maior capacidade de adsorção entre os metais estudados. Os modelos de Langmuir e Sips mostraram a mesma sequência para a capacidade máxima de adsorção dos metais $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Para o Fator de Separação (R_L) de Langmuir, a adsorção se mostrou um processo favorável para todos os metais. Nos testes monoelementares todos os íons se ajustaram aos três modelos, exceto o Pb^{2+} ao modelo de Langmuir. De modo geral o Ni^{2+} demonstrou maior afinidade e capacidade de adsorção, demonstrando que a presença de outros íons influenciava negativamente em sua adsorção. O Fator de separação continuou indicando um aumento na favorabilidade da adsorção com o aumento das concentrações iniciais dos íons.

Palavras-chave: polietileno; microplásticos; cinética; isotermas; metais pesados.

ABSTRACT

Concerns surrounding environmental pollution by microplastics (MPs) that are plastics smaller than 5 mm and their potential for pollutant concentration and transport, such as heavy metals, are on the current agenda in the scientific community. The combination of its pollutant effects increases the problem of MPs in the environment. The present work aimed to study the process of adsorption of metal ions Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} in polyethylene (PE). The characterizations (TGA, SEM - EDS, FTIR) made of the MP, allowed the verification of the material as PE. With the use of the XRF technique it can be seen that an adsorption occurred. The solution used for the adsorption tests was prepared at pH 3.0 in a multi-element form. In the study of adsorption kinetics in multielementary and monoelementary systems, the models of pseudo-first and pseudo-second order were used, being verified this as the main mechanism that governs the adsorption speed. The Weber and Morris intraparticle diffusion model followed a very rapid diffusion of metals in the initial instants despite the small resistance of external film on the PE surface. Adsorption equilibrium tests were performed, in which the concentration levels of the multi-element metallic solution were used in order to determine the maximum PE adsorption capacity. The results reveal that Ni^{2+} has good determination coefficients in all models (Langmuir, Freundlich and Sips). Pb^{2+} showed a greater adsorption capacity among the studied metals. Langmuir and Sips models use the same sequence for maximum adsorption capacity of $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ metals. For Langmuir's Separation Factor (RL), an adsorption proves to be a favorable process for all metals. In monoelementary tests, all ions were adjusted to the three models, except Pb^{2+} to the Langmuir model. In general, Ni^{2+} adds greater affinity and adsorption capacity, demonstrating that the presence of other ions had a negative influence on its adsorption. The Separation Factor continued an increase in favorability of adsorption with increasing ion preferences.

Keywords: polyethylene; microplastics; kinetics; isotherms; heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Amostra de microplásticos encontrados em praias.....	13
Figura 2 -	Estrutura do polietileno e seu monômero de etileno.....	14
Figura 3 -	Espectrofotômetro de absorção atômica de chama modelo VARIAN 24ZOFs.....	32
Figura 4 -	Polietileno referência em forma de pó (esquerda). Imagem do grânulo ampliada em 1000 vezes (direita).....	33
Figura 5 -	Espectro na região do infravermelho do polietileno referência.....	38
Figura 6 -	Espectro na região do infravermelho do polietileno adquirido na literatura para fins comparativos.....	39
Figura 7 -	Análise termogravimétrica do polietileno referência em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	39
Figura 8 -	Microscopia eletrônica do polietileno referência.....	40
Figura 9 -	Análise da composição química do polietileno referência por espectroscopia de energia dispersiva.....	42
Figura 10 -	Perfil de remoção em percentual dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução multielementar, de concentração $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em função do tempo. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$	44
Figura 11 -	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução multielementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$	46
Figura 12 -	Modelo cinético de pseudosegunda ordem para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução multielementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$	49
Figura 13 -	Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução multielementar, de	

	concentração 0,03 mmol L ⁻¹ . Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.....	52
Figura 14 -	Aplicação das isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para os metais Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em solução multielementar. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.....	55
Figura 15 -	Relações obtidas entre o fator de separação e a concentração inicial dos íons Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺	60
Figura 16 -	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção dos metais Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ pelo polietileno em solução monoelementar, de concentração 0,03 mmol L ⁻¹ . Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.....	62
Figura 17 -	Modelo cinético de pseudosegunda ordem para adsorção dos metais Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ pelo polietileno em solução monoelementar, de concentração 0,03 mmol L ⁻¹ . Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.....	64
Figura 18 -	Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção dos metais Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em solução monoelementar, de concentração 0,03 mmol L ⁻¹ . Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.....	66
Figura 19 -	Aplicação das isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para os metais Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em solução monoelementar. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.....	69
Figura 20 -	Relações obtidas entre o fator de separação e a concentração inicial dos íons Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação de alguns metais suspeitos de serem carcinogênicos.....	21
Tabela 2 -	Diferenças entre adsorção química e física.....	26
Tabela 3 -	Condições operacionais no espectrofotômetro de absorção atômica em chamas para a quantificação dos metais.....	32
Tabela 4 -	Verificação da composição química do polietileno referência.....	42
Tabela 5 -	Resultado da análise de fluorescência de Raios-X para o polietileno referência e após a batelada.....	43
Tabela 6 -	Conversão das concentrações adsorvidas para mmol g^{-1}	45
Tabela 7 -	Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudoprimeira ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1}	47
Tabela 8 -	Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudosegunda ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1}	50
Tabela 9 -	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1}	53
Tabela 10 -	Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips aplicados aos dados experimentais de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}	57
Tabela 11 -	Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}	61
Tabela 12 -	Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudoprimeira ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução monoelementar de 200 mg L^{-1}	63
Tabela 13 -	Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudosegunda ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução monoelementar de 200 mg L^{-1}	65

Tabela 14 -	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução monoelementar de 200 mg L^{-1}	67
Tabela 15 -	Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips aplicados aos dados experimentais de adsorção em sistema monoelementar dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}	70
Tabela 16 -	Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monoelementar.....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	A poluição por plásticos no meio ambiente	17
3.2	Metais tóxicos	20
3.2.1	Níquel	22
3.2.2	Cobre	23
3.2.3	Chumbo	24
3.3	Adsorção	25
3.3.1	Cinética de adsorção	27
3.3.1.1	<i>Modelo de pseudoprimeira ordem</i>	27
3.3.1.2	<i>Modelo de pseudosegunda ordem</i>	28
3.3.1.3	<i>Modelo de difusão intrapartícula</i>	28
3.3.2	Isotermas de adsorção	29
3.3.2.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	29
3.3.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	30
3.3.2.3	<i>Isoterma de Sips</i>	31
3.3.3	Análise quantitativa dos metais	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Amostra do Microplástico	33
4.2	Reagentes e soluções	33
4.3	Caracterização do Material	34
4.3.1	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	34
4.3.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	34
4.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	35

4.3.4	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	35
4.3.5	<i>Granulometria</i>	35
4.4	<i>Adsorção em batelada</i>	36
4.4.1	<i>Estudo do tempo de contato</i>	36
4.4.2	<i>Cinética de adsorção</i>	36
4.4.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	<i>Caracterização do polietileno</i>	37
5.1.1	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	37
5.1.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	39
5.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	40
5.1.4	<i>Fluorescência de Raios-X</i>	42
5.2	<i>Estudo de adsorção</i>	43
5.2.1	<i>Estudo do tempo de contato</i>	43
5.2.2	<i>Cinética de adsorção em sistema multielementar</i>	45
5.2.3	<i>Isotermas de adsorção em sistema multielementar</i>	55
5.2.4	<i>Cinética de adsorção em sistema monoelementar</i>	61
5.2.5	<i>Isotermas de adsorção em sistema monoelementar</i>	68
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

O plástico tornou-se um material indispensável na vida humana e é usado em quase todos os setores da sociedade: agricultura, embalagens, automotivo, construção, medicina, dentre outros (GODOY *et al.*, 2019). Isso se deve a ampla aplicabilidade que suas características proporcionam, sendo leves, duráveis, baratos e maleáveis (BOUCHER; FRIOT, 2017). A sua produção anual superou os 300 milhões de toneladas (PLASTICSEUROPE, 2016). Todavia, o gerenciamento falho na coleta dos plásticos associado a má educação da população, causa o seu acúmulo nos litorais e ambientes marinhos (DOBARADARAN *et al.*, 2018; GEYER *et al.*, 2017; CHEN, 2015; JAMBECK *et al.*, 2015).

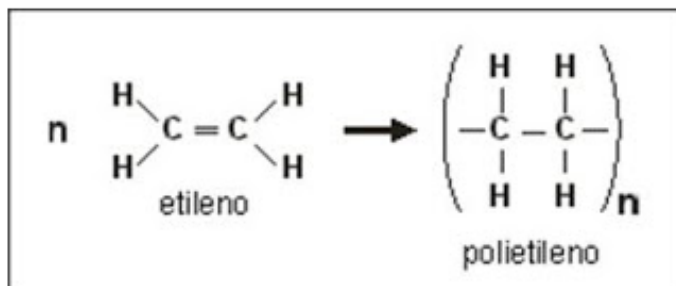
Os plásticos podem estar presentes no ambiente de duas formas, sendo elas classificadas como: primária e secundária. A forma primária representa os resíduos plásticos em seu formato de fabricação original, enquanto a secundária, representa as pequenas partículas de plástico resultantes da fragmentação de plásticos primários por degradação química ou abrasão física. As partículas de plástico com tamanho < 5 mm são denominadas microplásticos (MP) (Figura 1) (MASSOS; TURNER, 2017). Dentre a grande diversidade de plásticos fabricados, o MP mais comumente encontrado é o de polietileno (PE) (Figura 2) (NELMS *et al.*, 2019).

Figura 1 - Amostra de microplásticos encontrados em praias



Fonte: Frances (2019)

Figura 2 – Estrutura do polietileno e seu monômero de etileno



Fonte: Ephoxal (2020)

O MP representa uma ameaça para a biota marinha devido a sua ingestão ao ser confundido com plânctons (EGBEOCHA *et al.*, 2018), sendo encontrado constantemente em tratos digestivos de espécies como, peixes (WARDROP *et al.*, 2016; BOERGER *et al.*, 2010), moluscos, cetáceos (LUSHER, 2015), bivalves (SUSSARELLU *et al.*, 2016), zooplânctons (BOTTERELL *et al.*, 2019). Esses polímeros podem bloquear o sistema digestivo por completo ou causar efeitos não desejados em seu comportamento alimentar, prejudicar a reprodução de certos organismos marinhos e atrapalhar o seu crescimento (SUSSARELLU *et al.*, 2016), além de serem capazes de transportar consigo substâncias nocivas para os seres vivos (QIU *et al.*, 2016), podendo ser transportados ao longo da cadeia alimentar até chegarem aos seres humanos (CARBERY; O'CONNOR; PALANISAMI, 2018).

Os MPs são polímeros sintéticos de caráter orgânico, hidrofóbicos, que apresentam grande área superficial e uma grande tendência a reagir com microorganismos (GAO *et al.*, 2019). Essas características proporcionam também a capacidade deles em reter poluentes através de processos de adsorção. Os MPs podem conter além de aditivos como pigmentos e estabilizadores oriundos do processo industrial (FAHRENFELD *et al.*, 2019), fármacos, pesticidas, herbicidas; contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bifenilas policloradas (PCBs) (LIU *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2019; AVIO; GORBI; REGOLI, 2017; WANG *et al.*, 2018a), metais tóxicos (CHEN *et al.*, 2015; HOLMES; TURNER; THOMPSON, 2014; DAVARPANAH; GUILHERMINO, 2015) dentre outros (SAEEDI *et al.*, 2018).

Os metais pesados representam grande risco a saúde humana devido à capacidade de acumulação nos organismos e difícil eliminação, sendo possível a

ingestão desses metais levar efetivamente a uma intoxicação crônica (BRENNECKE *et al.*, 2016) (HARIKRISHNAN *et al.*, 2017). Entre mais de 40 metais pesados, o Pb está entre os quatro considerados de maior impacto bio-tóxicos (ZHAO *et al.*, 2018). Esses metais pesados continuarão a entrar no ambiente marinho através das crescentes atividades humanas, apesar de que se é possível destacar que a presença deles nos sedimento e ambiente marinho também ocorre naturalmente devido a processos de intemperismo de rochas, erosão dos solos e arraste pelas águas pluviais (GODOY *et al.*, 2019).

Sabendo do potencial dos MPs como vetor de transporte de poluentes, vários trabalhos apresentam estudos evidenciando essa associação e demonstrando o aumento no potencial de contaminação ao somar as propriedades nocivas de ambos (ALIMI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019). Deste modo, este trabalho apresenta testes cinéticos e de isotermas para verificar o comportamento de adsorção do microplástico de polietileno em associação do íon Pb^{2+} que possuem alta toxicidade conhecida, bem como os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} que possuem o comportamento de adsorção pouco relatado na literatura, sendo relativamente novos nesse estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a capacidade do microplástico de polietileno em adsorver os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} e verificar os mecanismos que dominam esse processo, afim de constatar se o microplástico pode funcionar como meio transportador desses metais pelo ambiente.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização do polietileno através das técnicas de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de raios-x (FRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TGA);
- Estudar a influência do tempo de contato na remoção dos íons metálicos em solução multielementar;
- Realizar testes de Cinética e Isotermas de adsorção em solução multielementar.
- Realizar testes de Cinética e Isotermas de adsorção em solução monoelementar.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A poluição por plásticos no meio ambiente

Os plásticos são polímeros sintéticos que são utilizados de forma ampla em variados setores da sociedade: agricultura, embalagens, automotivo, construção, medicina, dentre outros (GODOY *et al.*, 2019). Apresentam características interessantes por conta de sua durabilidade, maleabilidade, leveza e baixo custo (BOUCHER; FRIOT, 2017). Tal versatilidade faz com que a sua produção aumente ano após ano, alcançando em 2016 a marca de 300 milhões de toneladas por ano (PLASTICSEUROPE, 2016).

Devido essa elevada produção, maus hábitos de consumo e o gerenciamento falho na coleta, resíduos plásticos são encontrados em todos os oceanos do planeta, inclusive nos gélidos Antártico e Ártico, que possuem baixa atividade humana (CENCINELLI *et al.*, 2017; KANHAI *et al.*, 2019; SFRISO *et al.*, 2020; DOBARADARAN *et al.*, 2018; GEYER *et al.*, 2017; CHEN, 2015; JAMBECK *et al.*, 2015). Inúmeras pesquisas apontam o polietileno (PE) como um dos plásticos em maior abundância nas camadas superiores de água no ambiente marinho. Esses fatos são justificados pela alta produção global do PE e a sua densidade menor que a da água, permitindo assim uma alta flutuabilidade (NELMS *et al.*, 2019; CÓZAR *et al.*, 2015).

Os plásticos podem estar presentes no ambiente de duas formas, sendo elas classificadas como: primária e secundária. A forma primária representa os resíduos plásticos em seu formato de fabricação original, enquanto a secundária, representa as pequenas partículas de plástico resultantes da fragmentação de plásticos primários por degradação química ou abrasão física. Por definição as partículas de plástico com tamanho < 5 mm são denominadas microplásticos (MP) (MASSOS; TURNER, 2017).

Os plásticos são categorizados em 5 classes de acordo com o tamanho que apresentam, sendo elas: macroplásticos (> 200 mm), mesoplásticos (200 - 5,01 mm); microplásticos grandes (5 - 1,01 mm); microplacas pequenas (1,00 mm - 1 μ m) e nanoplásticos (< 1 μ m) (ANDRADY, 2017). Os MPs primários possuem originalmente

o tamanho reduzido devido a função que desempenham, como esfoliantes faciais, glitter, pellets, dentre outros. Já os MPs secundários são resultantes do desgaste e fragmentação de peças maiores de plástico. O desgaste pode ocorrer de diversas maneiras, como pela ação de raios ultravioleta, ondas, atrito, agentes atmosféricos, ação biológica, promovendo assim, a constante diminuição das dimensões do polímero (GALLOWAY; COLE; LEWIS, 2017).

Apesar dos MPs de PE e seus derivados possuírem densidade compreendida no intervalo de $0,910-0,967 \text{ g cm}^{-3}$, o que lhes garante a capacidade de flutuar devido a água do mar possuir densidade de $1,03 \text{ g cm}^{-3}$, essas partículas podem vir a precipitar através de um fenômeno conhecido como bioincrustação (ALMEIDA, 2018; FAZEY; RYAN, 2016). A bioincrustação ou incrustação biológica pode promover a sedimentação do MP a medida que microorganismos como microalgas, cianobactérias, bactérias e/ou animais passam a colonizar a superfície do polímero. Desse modo um biofilme se forma aumentando o tamanho e densidade do MP (LEISER *et al.*, 2020; PARRISH; FAHRENFELD, 2019).

A sedimentação do MP o torna potencialmente acessível a organismos marinhos que vivam no substrato dos oceanos (PORTER *et al.*, 2018). Sabendo então que a presença dos MPs ocorrem em todos os oceanos, em camadas superficiais e profundas de água, no sedimento e que a produção de polímeros sintéticos é feita em larga escala, torna-se possível colocar em evidência o risco ambiental que eles apresentam a biota marinha devido a sua alta disponibilidade (SFRISO *et al.*, 2020).

O MP é constantemente ingerido por animais marinhos devido a semelhança que ocasionalmente possam vir a apresentar com seus alimentos. Segundo Egbeocha *et al.*, (2020), estes animais podem, por exemplo, confundir os MPs com plânctons, que são pequenos seres que constituem a alimentação base de grande parte da vida marinha. São encontrados constantemente em tratos digestivos de espécies como, peixes (WARDROP *et al.*, 2016; BOERGER *et al.*, 2010), moluscos, cetáceos (LUSHER, 2015), bivalves (SUSSARELLU *et al.*, 2016), zooplânctons (BOTTERELL *et al.*, 2019).

A medida que os MPs possuem seu tamanho reduzido, eles passam a ser mais acessíveis a seres invertebrados que alimentam-se por meio de filtração como mexilhões (NAJI; NURI; VETHAAK, 2018). Os MPs representam uma real ameaça a

biota marinha como um todo pois podem afetar de maneiras diferentes os organismos. Podem obstruir parcialmente o trato digestivo, impossibilitando que o animal se alimente normalmente, gerando uma absorção desregulada de nutrientes, prejudicando assim seu metabolismo. Em caso de obstrução total o animal se torna incapaz de se alimentar. Alguns estudos também destacam os efeitos prejudiciais na reprodução de certos organismos marinhos e em seu crescimento (SUSSARELLU *et al.*, 2016).

Os crescentes estudos em torno da problemática do MP indicam que estes polímeros podem ser transferidos ao longo da cadeia alimentar (NELMS *et al.*, 2018). Essa implicação feita, leva a uma maior preocupação do meio científico de como essa bioacumulação possa vir a atingir a alimentação do ser humano e os efeitos que possam ser ocasionados (CARBERY; O'CONNOR; PALANISAMI, 2018).

Os MPs possuem características como o caráter orgânico, hifrofobicidade, grande área superficial, além de uma grande tendência a reagir com microorganismos (GAO *et al.*, 2019). Tais características também possibilitam que estes retenham poluentes encontrados no meio através de um fenômeno de superfície chamado, adsorção. Os MPs podem também ser puros ou conter aditivos como pigmentos e estabilizadores oriundos do processo industrial que podem contribuir com essa ação de transportar contaminantes (FAHRENFELD *et al.*, 2019; QIU *et al.*, 2016).

Substâncias transportadas por MPs de classes e origens bem distintas já foram identificadas pelos cientistas tais como: fármacos, pesticidas, herbicidas; contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bifenilas policloradas (PCBs) (LIU *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2019; AVIO; GORBI; REGOLI, 2017; WANG *et al.*, 2018a), metais tóxicos (CHEN *et al.*, 2015; HOLMES; TURNER; THOMPSON, 2014; DAVARPANAH; GUILHERMINO, 2015) dentre outros (SAEEDI *et al.*, 2018).

3.2 Metais tóxicos

A expressão "metal pesado" é referente a elementos químicos que possuem densidade específica superior a 5 g/cm³ em suas formas iônicas e que podem apresentar efeitos de intoxicação nos organismos vivos caso ingeridos em concentrações elevadas (LOZI, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2014b). São condutores de corrente elétrica e calor e são encontrados na forma de sais com metaloides (JANG; HOFFMAN, 2011).

Estando eles inclusos nos metais de transição, apresentam naturalmente a tendência a perder elétrons, assumindo assim o caráter eletropositivo. Além do grupo dos metais de transição, os metais pesados também estão contidos nos grupos dos lantanídeos e actinídeos. Eles são quimicamente estáveis e podem ser encontrados naturalmente na água e no solo. Apesar disso, existem em pequena quantidade, representando apenas uma parcela menor que 1% da constituição da crosta terrestre (LOZI, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2014b).

Alguns metais são encontrados de forma não prejudicial em seres vivos pois, em concentrações adequadas, que variam de espécie para espécie, desempenham funções biológicas essenciais para a manutenção do metabolismo. Metais que cumprem esse papel e aparecem em menores concentrações como o ferro, cobre e zinco, dentre outros, são chamados de oligoelementos essenciais. Todavia existem também os metais pesados, que não apresentam função biológica, sendo assim tóxicos para os humanos (JANG; HOFFMAN, 2011).

Os metais pesados podem conjugar-se a proteínas alterando o estado oxidativo e causando danos às membranas celulares. Essa interação pode vir a impossibilitar o transporte de substâncias, além de gerar radicais livres em excesso que são indesejados. Vendo agora em uma maior escala, estes metais podem gerar disfunções de órgãos como rins, cérebro, fígado, pulmões e testículos. Em elevadas concentrações podem também gerar disfunções nos músculos, motoras e neurológicas, além de nos piores casos haver o surgimento de cânceres de diversos tipos (JAISHANKAR *et al.*, 2014). A Tabela 1 mostra segundo a USEPA, IARC e ACGIR/OSHA o caráter carcinogênico dos metais em estudo.

Tabela 1 – Classificação de alguns metais suspeitos de serem carcinogênicos

metal	USEPA	IARC	ACGIR/OSHA
Ni	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos
Cu	Não classificado	Não classificado	Não classificado
Pb	Provável carcinógeno em humanos	Possível carcinógeno em humanos	Carcinógeno em animais

USEPA (U.S. *Environmental Protection Agency*); IARC (*International Agency for Research on Cancer*); ACGIR/OSHA (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*).

Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2014b)

O avanço constante nas atividades humanas de produção, também ocasionam o aumento de emissão de efluentes contendo estes metais em recursos hídricos (LU; ASTRUC, 2018; SQUADRONE *et al.*, 2016). Ecossistemas como estuários e costas são comumente afetados pela negligência de indústrias como as de mineração e produção de baterias, que descartam inconsequentemente esses resíduos (BURAKOV *et al.*, 2018; SANTOS, 2019).

Os metais pesados também estão presentes no meio ambiente de maneira natural, ocorrendo através de atividades vulcânicas, erosão das rochas, erosão do solo e arraste pelas águas pluviais (FANG *et al.*, 2018; GODOY *et al.*, 2019). Todavia, excessos destes metais verificados nos ambientes aquáticos vem gerando investigações acerca de seus efeitos e a preocupante capacidade de bioacumular na biota marinha (SQUADRONE *et al.*, 2016).

Através dos processos de adsorção os metais tóxicos podem ser carregados pelos microplásticos pelo meio aquático. Essa capacidade de interação entre esses poluentes potencializa os seus efeitos nocivos aos animais que possam vir a fazer sua ingestão (ALIMI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019). A problemática ganha um agravante ao verificar-se que estes metais podem ser além de bioacumuláveis, transmitidos ao longo da cadeia trófica, podendo assim atingir conseqüentemente os humanos (HOSSAIN; AGMED; SARKER, 2018).

3.2.1 Níquel

O níquel representa o 24º elemento em abundância na crosta da Terra. Em valores percentuais a sua concentração é de 0,008 para a crosta terrestre. Entretanto no Núcleo do planeta ele aparece de forma mais expressiva, em concentrações aproximadas de 6%. Este metal apresenta um aspecto levemente amarelado, fato este que se deve a oxidação natural do mesmo, que forma uma camada superficial protetora. Todavia, em sua forma metálica, possui coloração branca prateada (GONZALEZ, 2016).

Este metal pesado possui massa molar de $58,71 \text{ g mol}^{-1}$, densidade de $8,5 \text{ g/cm}^3$, ponto de ebulição de 2837°C , dureza razoável, é dúctil e maleável. Está agrupado na família VIII na Tabela periódica, deste modo é comumente encontrado no estado Ni^{2+} de oxidação, apesar de também poder ser encontrado em estados de oxidação diferentes como o Ni^{3+} e Ni^{4+} . O metal é solúvel em soluções de ácido sulfúrico e nítrico, entretanto a temperatura não influencia significativamente em sua solubilidade (QUINÁGUIA, 2012).

A solubilidade do níquel também varia de acordo com os compostos inorgânicos que podem ser formados, desse modo, podem ser separados quanto a sua solubilidade. Como exemplo dos solúveis existem os nitratos hidróxidos, cloretos e sulfatos. Os insolúveis possuem como exemplos os óxidos e os sulfetos de níquel. Na natureza ele geralmente é encontrado na forma de sulfetos em minérios como a pentlandita $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$, millerita (NiS) e a nicolita (NiAS) entre outros (GONZALEZ, 2016).

O metal é também aplicado de forma bastante ampla nas indústrias. Por ser um elemento resistente a corrosão, é utilizado na produção de aço inoxidável. Já nas indústrias de galvanoplastia ele recobre um material de ferro para que depois seja adicionado o cromo sobre ele (sem a utilização do níquel, esta adesão entre o ferro e o cromo não seria possível). Em algumas reações de hidrogenação o Níquel possui também função de catalizador (HE *et al.*, 2020).

A exposição ao níquel pode ser dada através do consumo de alimentos e água contaminados, entretanto em uma menor proporção ele também pode ser absorvido pela derme. A sequência com que as concentrações teciduais de Níquel

são encontradas no organismo é a seguinte: rins > pulmões > fígado > coração > testículos. Em média, um homem adulto de 70 kg possui 10 mg deste metal no corpo, desse modo, a ingestão de concentrações excessivas pode causar fibrose pulmonar, vômito, diarreia, náuseas, edema e dermatite de pele (LU; WANG; WANG, 2014; SULAIMAN; OTHMAN, 2017).

3.2.2 Cobre

O cobre representa o vigésimo quinto elemento em abundância no planeta. Possui densidade de $8,96\text{g cm}^{-3}$, massa atômica de $63,54\text{g mol}^{-1}$ e apresenta três estados de oxidação com seu NOX variando de 0 a +2 (FRANÇA, 2016). Em seu estado +2 (íon cúprico), o elemento desempenha funções fundamentais como na produção de tecidos, ossos e enzimas. Ele aparece na forma de micronutrientes essenciais para animais e plantas, sendo também de extrema importância para a vida humana (HU *et al.*, 2017).

Por ser um metal traço, concentrações elevadas no organismo humano podem causar doenças como o Parkinson, Wilson, Menkes e Alzheimer. O excesso também pode causar danos as membranas celulares e malefícios como: problemas na visão e no fígado, diarreia, vômito, náuseas, icterícia, câimbras no estômago dentre outros (RANI *et al.*, 2018). O cobre no organismo é utilizado em processos antioxidantes promovendo reações redox e o excesso de cobre acaba por gerar radicais livres, ocasionando consequentemente os sintomas já relatados (NASCIMENTO JÚNIOR, 2019).

Os recursos hídricos acabam sendo bastante afetados pelo despejo indevido de efluentes contendo este e outros metais por indústrias como as de aço, galvanização, produção de utensílios domésticos, mineração, metalurgia, manufatura química, fertilizantes e tintas (DŁUGOSZ; BANACH, 2018). Esse elemento é bastante utilizado pelas indústrias devido a sua capacidade de formar ligas diversas com outros metais (SCHIPPER *et al.*, 2018). Essa característica permite que propriedades diferentes possam ser obtidas e por consequência, aplicações mais amplas na sociedade. Além disso é um ótimo condutor elétrico e térmico, tendo o cristal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

como exemplo disso no ramo tecnológico, com alta aplicação na produção de biossensores e microchips (LI *et al.*, 2015)

3.2.3 Chumbo

O chumbo é um elemento com número atômico 82 e massa molar de 207 g mol⁻¹ que possui como características notórias a sua ductibilidade e a facilidade de formar ligas metálicas. Essas características bastante apreciadas pelas indústrias se devem ao seu baixo ponto de fusão (327,46°C) e ebulição (1748,85°C), o que garante um menor gasto de energia e conseqüentemente um menor investimento financeiro (SANTOS, 2020). É utilizado também na fabricação de baterias, cabos elétricos e inseticidas dentre outros. Ele pode ser encontrado no ambiente na forma livre em seus isótopos ou em compostos como óxidos de chumbo, sulfatos e sulfetos de chumbo e também carbonatos de chumbo (TEIXEIRA, 2017).

O chumbo contamina os seres humanos tanto pela via oral, através de alimentos de origem vegetal ou animal contaminados, quanto por vias inalatórias, através de sujeiras e poeiras que possam carrear esse metal. Dentre os metais tóxicos, este é um dos mais perigosos a saúde humana devido seu potencial em bioacumulação e provável potencial carcinogênico. Além disso o elemento também não desempenha função biológica nos seres humanos (SANTOS, 2020).

A lista de problemas que esse metal pode gerar é extensa. A exposição ao chumbo inorgânico pode causar danos aos rins e fígado, problema na síntese de hemoglobina, fraqueza, irritabilidade, infertilidade, astenia, náusea, constipação e anemia, além de em mulheres grávidas poder ocasionar anormalidades em fetos. Já em plantas ocasiona diminuição brusca em seus crescimentos e a diminuição na fotossíntese (REIS, 2020; SILVA, 2014).

3.3 Adsorção

O termo “adsorção” é utilizado para referir-se ao fenômeno em que espécies contidas em um meio fluido, sendo gasoso ou líquido, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida ou interface em meio as duas fases. O processo contrário, onde as partículas migram da superfície sólida para o fluido, também ocorre de forma constante devido a adsorção se tratar de um fenômeno dinâmico. Este processo é chamado de dessorção. Por definição, a espécie que se acumula sobre a superfície do material sólido é chamada de adsorvato ou de maneira equivalente, adsorbato; já a superfície que vem a reter tais espécies é denominada adsorvente ou adsorbente (SILVA, 2015; FRANÇA, 2016).

A adsorção como fenômeno, já havia sido observada em experimentos onde gases entravam em contato com o carbono no ano de 1773. Entretanto, o termo com o qual é conhecido “adsorção”, só foi atribuído no ano de 1881 por Heinrich Kayser, com o intuito de especificar a diferença que existe entre penetrações intermoleculares e a retenção superficial de partículas (SILVA, 2015).

A adsorção ocorre de forma natural e é muitas vezes observada em estudos ambientais, onde contaminantes de caráter orgânico ou inorgânico se encontram adsorvidos sobre superfícies de materiais tais como: sedimentos, plásticos, matéria orgânica, dentre outros (YILIMULATI *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2020; KAEWKETA; MAENSIRI; NGAMCHUEA, 2020). Devido a produção constante de resíduos contaminados pelo setor industrial, a adsorção possui papel importante como técnica alternativa para a remoção dessas substâncias poluentes. A técnica prevalece como sistema de purificação e separação quando tratamentos físico-químicos ou de degradação biológica não se mostram eficazes (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dependendo das forças de interação que atuam entre adsorvente e adsorvato, o processo de adsorção pode ser subdividido em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). A fisissorção possui forças de Van der Waals que ocorrem nos três estados básicos da matéria e são tais como as forças de coesão. Trata-se de uma interação que independe da natureza das espécies envolvidas, forma camadas sobrepostas de adsorvato (multicamada) sobre o adsorvente e chega rapidamente ao estado de equilíbrio. Devido a baixa energia

envolvida, o processo se mostra reversível sendo necessária temperaturas não acentuadas para a dessorção das partículas (NASCIMENTO *et al.*, 2020; SILVA, 2015).

A quimissorção apresenta o diferencial da seletividade, desse modo ela ocorre apenas quando existem sítios ativos no adsorvente para que os adsorvatos específicos possam ali se fixar. Portanto, nem todos as partículas poderão adsorver-se quimicamente as superfícies dos adsorventes. Por se tratar de uma adsorção mais específica, ocorre o rearranjo de elétrons e há uma maior liberação de energia envolvida. O processo se mostra irreversível e forma apenas uma única camada (monocamada) de adsorvatos sobre a superfície do adsorvente (MELO, 2012). Na Tabela 2 abaixo, um resumo das principais características da adsorção química e física estão explanadas.

Tabela 2 – Diferenças entre adsorção química e física.

Propiedades	Quimissorção	Fisissorção
1. Força adsorvato-adsorvente	Fortes – promove rearranjo de elétrons	Fracas – Van der Waals
2. Temperatura	Ocorre em temperaturas mais elevadas	Ocorre em baixas temperaturas
3. Natureza	Específica – depende da natureza das espécies	Não específica
4. Calor de adsorção	> 80 KJ mol ⁻¹ – da ordem de reações químicas	20 KJ mol ⁻¹ – da ordem de uma vaporização
5. Reversibilidade	Irreversível	Reversível
6. Velocidade	Instantânea	Alcança o equilíbrio rapidamente
7. Número de camadas	Monocamada	Multicamadas

Fonte: França (2016), Silva (2015).

Por se tratar de um fenômeno de superfície, a área superficial do adsorvente influencia diretamente na capacidade que o material possui de adsorção. Quanto maior a área superficial do material adsorvente, mais favorável se mostra o

processo de adsorção, assim, adsorventes porosos apresentam alta aplicação em processos de purificação por adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Outras características importantes sobre o adsorvente são a densidade, tamanho do poro e os grupos funcionais existentes. Para os adsorvatos, as principais características a serem notadas são a solubilidade, pH com o que o meio se encontra, tamanho da partícula (SANTOS, 2019; BURAKOV *et al.*, 2018).

3.3.1 Cinética de adsorção

Os experimentos de cinética de adsorção avaliam a concentração de soluto que é removida da solução em batelada ao longo de intervalos de tempo pré-definidos. Esses intervalos não são fixos e variam de acordo com os adsorventes a adsorvatos utilizados. Para este estudo, três modelos cinéticos foram utilizados: o modelo de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e a difusão intrapartícula de Weber e Morris.

3.3.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem é utilizado para sistemas sólido-líquido e foi o primeiro modelo matemático desenvolvido para esse sistema. É dado pela equação linearizada a seguir (LAGERGREN, 1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1});

k_1 : é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t : é o tempo de batelada (min^{-1}).

O gráfico e seus coeficientes podem ser obtidos ao plotar $\ln(q_e - q_t)$ como as ordenadas versus t nas abcissas.

3.3.1.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem foi calculado através da seguinte equação (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1});

k_2 : é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

t : é o tempo de batelada (min^{-1}).

O gráfico e seus parâmetros podem ser obtidos ao plotar t nas abcissas versus q/q_t como ordenadas.

3.3.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

O coeficiente de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) é definido pela seguinte equação:

$$q_t = K_f \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

q_t : é a quantidade de metal adsorvida (mg g^{-1}) em um determinado tempo t (min);

K_f : é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

C: uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Os parâmetros do modelo podem ser obtidos ao plotar $t^{0.5}$ como as abcissas versus q_t como as ordenadas.

3.3.2 Isotermas de adsorção

Os experimentos de isotermas de equilíbrio de adsorção são importantes, dentre outros pontos, para a compreensão do mecanismo de adsorção que rege o processo, além de fornecer informações preciosas sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente em uma temperatura constante. As soluções foram tratadas com os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Sendo uma das equações mais utilizadas em sistemas de adsorção, o modelo possui alguns pressupostos em sua fundamentação. A adsorção para Langmuir ocorre em apenas uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente; existe uma quantidade limitada de sítios; estes sítios não possuem diferença energética entre eles; um sítio apenas comporta uma partícula de adsorvato; os adsorvatos não interagem entre si (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A equação não linear de Langmuir está descrita abaixo (LANGMUIR, 1916):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

q_e : expressa a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1});

K_L : é a constante de interação adsorvato e adsorvente de Langmuir (L mg^{-1});

q_{\max} : é a capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1});

C_e : é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1}).

O gráfico foi obtido ao plotar C_e/q_e versus q_e . Os coeficientes angular e linear determinam respectivamente o q_{\max} e K_L .

Porém, ainda sobre a isoterma de Langmuir, existe um outro parâmetro, R_L , chamado parâmetro de equilíbrio (BARCELOS *et al.*, 2019) ou fator de separação (NASCIMENTO *et al.*, 2014a, p.34) que é uma constante adimensional que indica se a adsorção é ou não favorável. A equação está descrita abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

R_L : é o fator de separação;

K_L : é a constante de Langmuir (L mg^{-1});

C_0 : é a concentração inicial mais alta do metal (mmol L^{-1}).

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo empírico se distingue do anterior por considerar em seus pressupostos a presença de meios não ideais. Dentre as suas considerações o modelo sugere que a adsorção possa ocorrer em várias camadas; os sítios do adsorvente possuem energias distintas; além de que a superfície do sólido seja de aspecto heterogêneo (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

As equações, não linear (FREUNDLICH, 1907) e linearizada de Freundlich estão descritas abaixo:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

q_e : representa a quantidade de soluto adsorvido (mmol g^{-1});

K_F : é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mmol g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n});

C_e : é a concentração de equilíbrio em solução (mmol L⁻¹);

1/n: é uma constante que se relaciona à heterogeneidade da superfície.

Utilizando a regressão linear pode-se obter os parâmetros K_F e 1/n ao plotar-se um gráfico de q_e versus o $\log C_e$.

3.3.2.3 *Isoterma de Sips*

A equação de Sips (SIPS, 1948) que foi originada de uma mescla entre os modelos de Langmuir e Freundlich, está representada abaixo:

$$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

q_e : quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mmol g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mmol g⁻¹);

K_s : constante de relação adsorvato-adsorvente (L mmol⁻¹);

C_e : concentração do adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol L⁻¹);

n_s : grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente.

3.3.3 *Análise quantitativa dos metais*

A determinação da concentração de íons metálicos remanescentes em solução pós-batelada foi realizada por intermédio do espectrofotômetro de absorção atômica de chama modelo VARIAN 24ZOF5 (Figura 1). A Tabela 3 relata o comprimento de onda de ressonância de cada metal, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada no equipamento.

Figura 3 – Espectrofotômetro de absorção atômica de chama modelo VARIAN 24ZOF5



Fonte: Autor (2020).

Tabela 3 – Condições operacionais no espectrofotômetro de absorção atômica em chamas para a quantificação dos metais.

Metal	Comprimento de onda (nm)	Faixa linear (mg L⁻¹)	Tipo de chama
Ni²⁺	232,0	0,2-10	AA
Cu²⁺	324,7	0,3-10	AA
Pb²⁺	217,0	0,7-10	AA

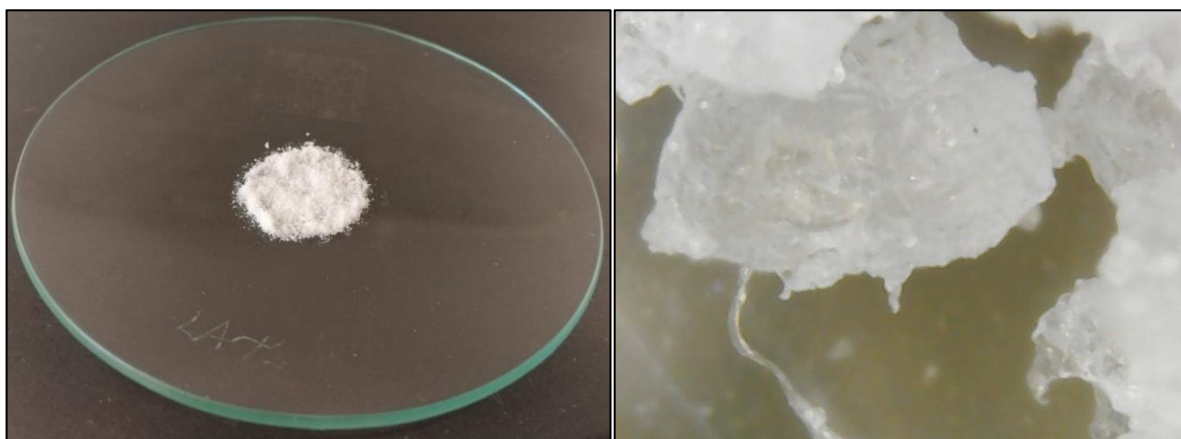
Fonte: Autor (2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostra do Microplástico

O polietileno (PE) referência (Figura 2) foi obtido comercialmente em Fortaleza já em estado de grânulos brancos. Para a eliminação de possível matéria orgânica presente no PE, foi realizado um tratamento em que foi adicionado ao PE, peróxido de hidrogênio (30%) por 5 minutos em um béquer. Escoou-se a solução e o PE remanescente foi retirado, lavado com água deionizada, filtrado e seco em estufa a 40 °C (MASURA *et al.*, 2015).

Figura 4 – Polietileno referência em forma de pó (esquerda). Imagem do grânulo ampliada em 1000 vezes (direita).



Fonte: Autor (2020).

4.2 Reagentes e soluções

Os sais dos metais utilizados para a preparação da solução-mãe multielementar foram os de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de grau analítico VETEC. A solução foi tamponada utilizando ácido acético (CH_3COOH) e acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$).

4.3 Caracterização do Material

A caracterização do PE usado como referência no estudo foi verificada através das técnicas: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raio-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a verificação da presença de metais adsorvidos à superfície do microplástico, a técnica de FRX foi reaplicada ao adsorvente após aos testes.

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é aplicada em estudo de adsorção com o intuito de caracterizar os grupos funcionais do material adsorvente análise em questão é bastante importante na confirmação do adsorvente em estudo como um polímero derivado do etileno. Por se tratar de um material de característica orgânica e com uma estrutura polimérica simples de alcano sem grupamentos e não ramificados, a espectroscopia se mostra uma técnica ideal para essa verificação. As análises foram realizadas por um Espectrofotômetro de Infravermelho (aparelho FTIR Prestige da Shimadzu) no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise do PE foi realizada no Laboratório de Ciências e Tecnologia dos Materiais, no Departamento de Física da UFC. O equipamento utilizado foi uma termobalança modelo TGA-60H da marca Shimadzu. A massa de amostra necessária foi de aproximadamente 10mg, sendo colocada posteriormente sob porta-amostra de alumina, na faixa de temperatura de 25 a 800°C, com a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e atmosfera de ar com fluxo de 40 mL min⁻¹.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Informações acerca da morfologia dos grânulos de polietileno foram adquiridas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o auxílio da Central Analítica da UFC. A amostra passou por um processo de metalização em ouro, foi colocada sobre um suporte de alumínio e submetida a uma atmosfera contendo o gás nobre argônio em baixa pressão. O equipamento utilizado foi o FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBSD.

4.3.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda é capaz de detectar elementos químicos de modo qualitativo e quantitativo. A verificação do processo de adsorção se deu através da comparação entre o PE referência e o PE final. O modelo do espectrômetro utilizado foi o ZSXMini – II Rigaku, localizado no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará.

4.3.5 Granulometria

Nos estudos de adsorção se faz necessária a verificação do tamanho das partículas pois o tamanho destas possui correlação com a área superficial. A medida que o tamanho da partícula diminui para uma determinada massa, há um aumento em sua área superficial (RAULINO, 2016). O polietileno obtido nos ensaios de adsorção foi separado utilizando uma peneira granulométrica de 5 mm, afim de garantir que o adsorvente estudado encontra-se na faixa (<5 mm) definida para um “microplástico” (YU *et al.*, 2019).

4.4 Adsorção em batelada

4.4.1 Estudo do tempo de contato

Para o estudo do tempo de contato que visa verificar a taxa de remoção dos metais e o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção, foi utilizada uma solução multielementar com os metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} na concentração de 5 mmol L^{-1} para todos. O procedimento experimental foi realizado em triplicatas, tendo os erlenmeyers coletados em intervalos de tempo definidos previamente (0,33; 0,66; 1; 2; 6; 12 e 24 horas) e filtrados com papel-filtro para a análise da solução restante por espectroscopia de absorção atômica de chama. As condições do teste foram: velocidade de agitação: 200 rpm; temperatura: $28 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$; massa de adsorvente: 0,2 g; volume de solução: 25 mL; pH: 3,0.

Foram calculadas a porcentagem de remoção através do tempo (%R) e a capacidade de adsorção (q) através das seguintes equações:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: C_i e C_f representam as concentrações iniciais e finais (mg L^{-1}), respectivamente, dos cátions dos metais remanescentes em solução; V o volume da solução (L) contendo os cátions metálicos e m a massa do material adsorvente (g) utilizado em experimento de batelada.

4.4.2 Cinética de adsorção

O teste cinético foi programado com base nos resultados obtidos anteriormente no estudo do tempo de contato. Para este estudo, soluções em sistemas multielementar foram preparadas e posteriormente, para via de comparação,

também em sistema monoelementar. Foram colocados 0,2 g do adsorvente em contato com 25 mL de uma solução multielementar de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} na concentração de $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ em erlenmeyers de 125 mL. Utilizou-se pH 3,0 com velocidade de agitação de 200 rpm. O teste para a solução monoelementar de Ni^{2+} também foi feito sob as mesmas condições.

4.4.3 Isotermas de adsorção

O teste foi realizado em triplicatas, utilizando a solução em sistema multielementar e posteriormente em sistema monoelementar no pH 3,0. Foram utilizados erlenmeyers de 125 mL e adicionado a estes, 25 mL da solução de metais e 0,2g do polietileno, sob agitação constante de 200 rpm no seguinte intervalo de concentração: $0,01 - 0,02 - 0,03 - 0,05 - 0,07 - 0,1 - 0,3 - 0,7 \text{ mmol L}^{-1}$. A temperatura a qual o teste foi submetido foi a ambiente, ($28 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$). Após 10 horas de agitação contínua, os frascos foram coletados e a solução filtrada para a retirada do material adsorvente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do polietileno

5.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A radiação emitida na região do infravermelho em comparação com a radiação na região do ultravioleta, não é suficiente para causar transições eletrônicas nas moléculas. As moléculas se comportam de modo diferente ao absorver esta energia, ocasionando uma alteração nos modos rotacionais e vibracionais de suas ligações (BARBOSA, 2008, p.17).

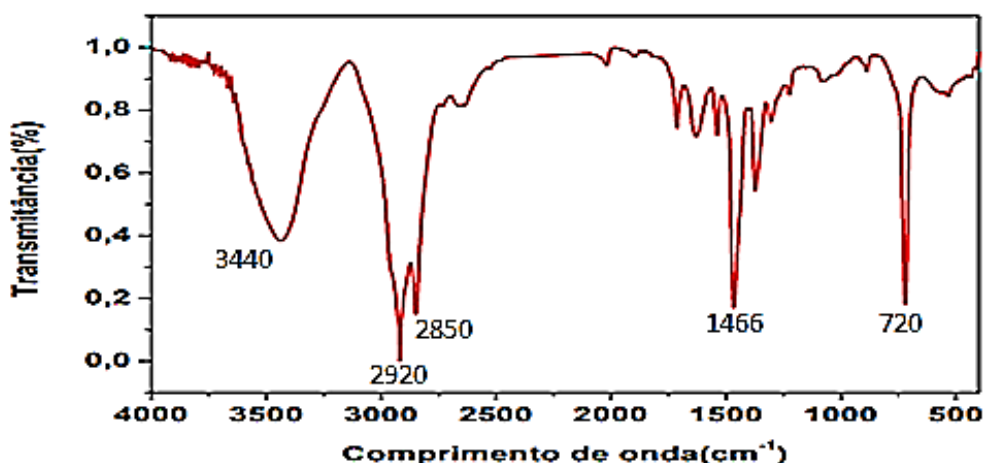
Analisando o espectro FTIR obtido foi possível observar uma banda larga na região de 3440 cm^{-1} (Figura 3), estando essa em uma faixa denominada como

região de grupos funcionais (4000 a 1300 cm^{-1}). Entretanto a presença deste pico pode estar associada a presença de umidade no material (BARBOSA, 2008, p.48).

Todas as bandas a serem descritas a seguir são condizentes com a estrutura conhecida do polietileno. Na região de 2920 cm^{-1} tem-se uma banda que é referente a vibração assimétrica de estiramento de $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ para CH_2 e CH_3 . Esta absorção ocorre normalmente entre 2916 e 2936 cm^{-1} . Logo à direita, a banda de 2850 cm^{-1} é relacionada com o estiramento vibracional simétrico da ligação $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, sendo esta encontrada comumente no intervalo $2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. A banda de 1466 cm^{-1} descreve o desdobramento angular do grupo CH_2 (LAZRAC *et al.*, 2019). A última banda acentuada a ser observada está em 720 cm^{-1} que aparece em função da deformação angular do tipo balanço, que é evidente em cadeias de CH_2 com quatro ou mais carbonos (THOMPSON, 2018). Wang *et al.*, (2018c) mostra um espectro de polietileno referência (acima) e sob efeito de desgaste (abaixo) utilizado aqui para a comparação das bandas obtidas (Figura 4).

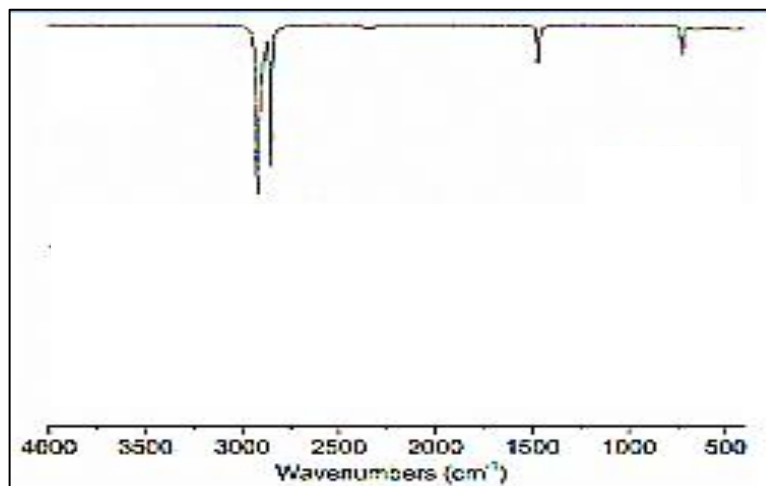
A confirmação do adsorvente padrão como sendo polietileno foi determinada através da identificação dos seus grupos funcionais presentes por meio da espectroscopia na região do infravermelho. Estes grupos absorvem frequências de radiação eletromagnética na faixa do infravermelho médio ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) gerando um espectro com bandas características (BARBOSA, 2008, p.17).

Figura 5 – Espectro na região do infravermelho do polietileno referência.



Fonte: Autor (2020).

Figura 6 – Espectro na região do infravermelho do polietileno adquirido na literatura para fins comparativos.

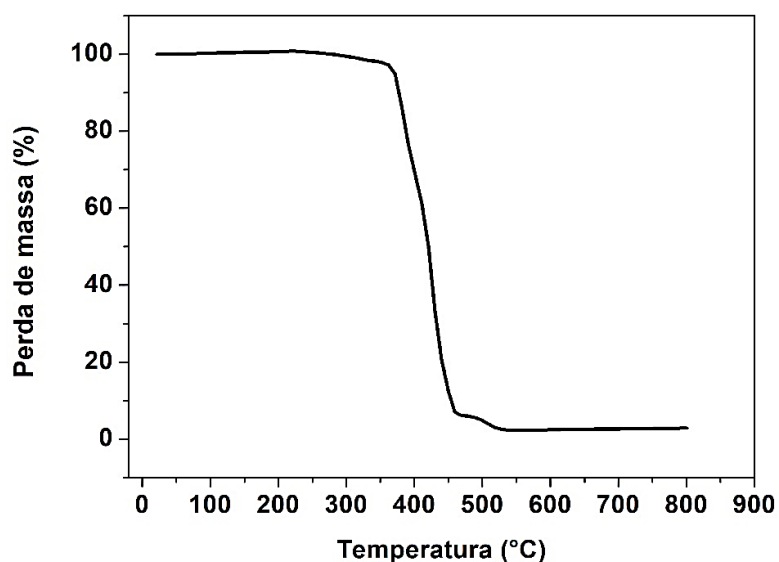


Fonte: Wang *et al.*, (2018c).

5.1.2 Análise termogravimétrica

A Figura 5, apresenta o gráfico referente a análise termogravimétrica e contém a porcentagem de massa perdida pelo polietileno a medida que a temperatura foi elevada.

Figura 7 – Análise termogravimétrica do polietileno referência em uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.



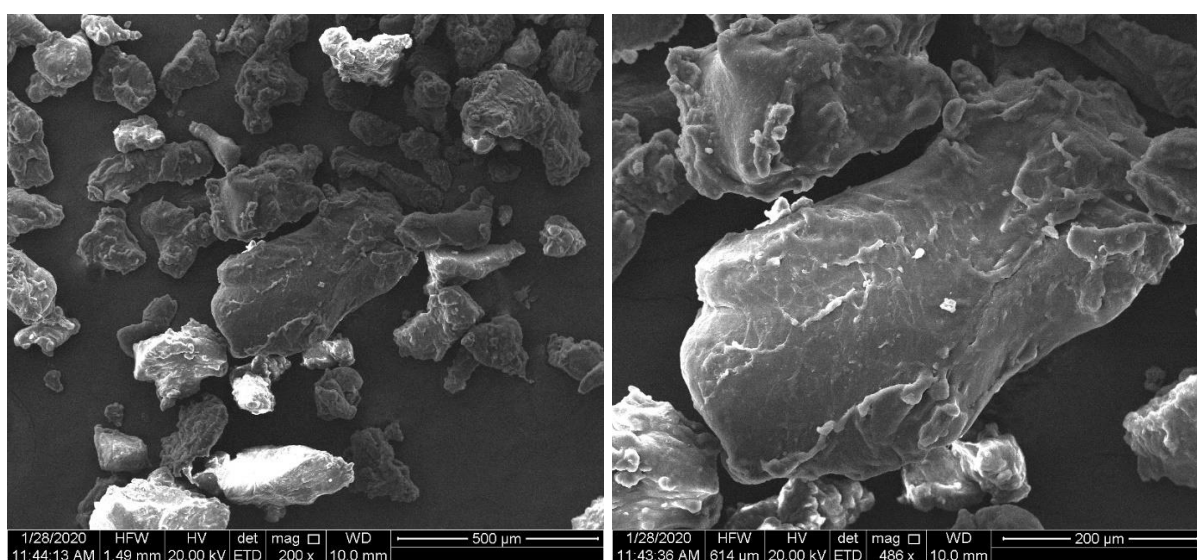
Fonte: Autor (2020).

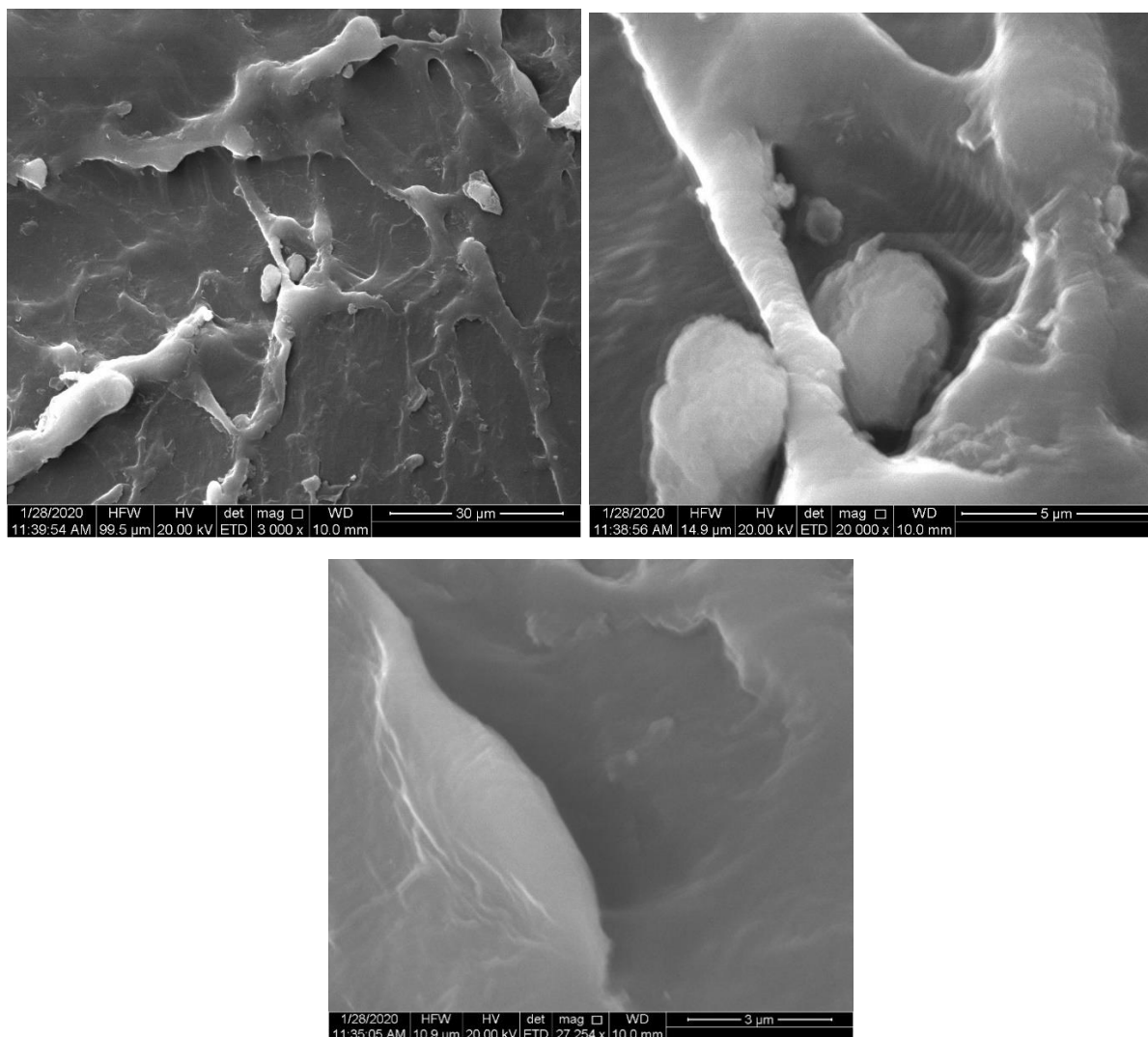
O gráfico acima revela que o microplástico manteve a sua composição praticamente inalterada até uma temperatura próxima a 400 °C. A partir deste ponto a diminuição da massa se deu bruscamente até a temperatura de 500° C aproximadamente, onde em sequência a massa permaneceu constante e quase zero. Perfil idêntico também foi encontrado por Jeon, Kim e Lee (2021) que descrevem as substâncias geradas como: substâncias voláteis (97,11%), cinzas (2,49%) e carbono fixado (0,01%). Perfil idêntico ao aqui apresentado também foi encontrado por Rychlý *et al.* (2011). Em ambos trabalhos o material analisado foi confirmado como sendo polietileno.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise contida na Figura 6, foi realizada afim de investigar as características da superfície para obter mais informações sobre as microestruturas, o que pode ajudar a entender mais como a adsorção ocorre nesse meio.

Figura 8 – Microscopia eletrônica do polietileno referência.





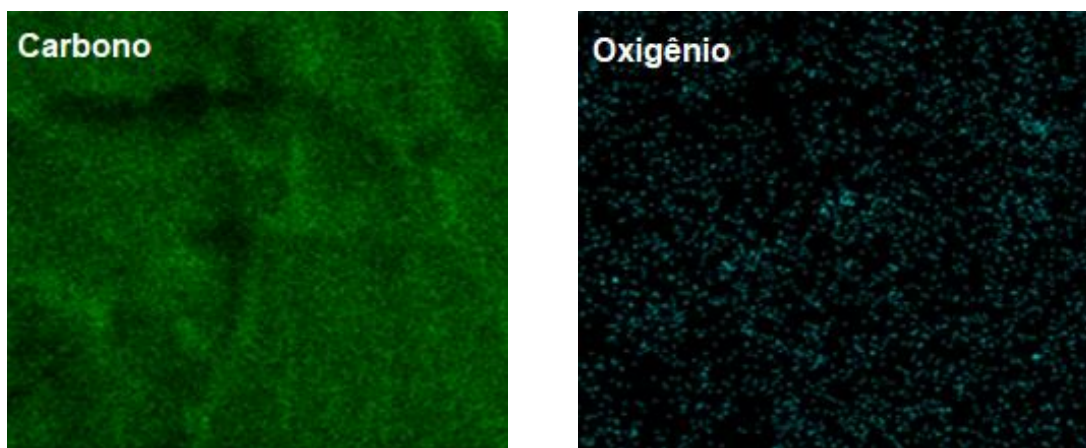
Fonte: Autor (2020).

Para as duas primeiras imagens contidas na faixa de 500 e 200 micrômetros respectivamente, é possível destacar a ausência de uma forma regular ou de um arranjo tridimensional bem definido, fato que já era esperado para a amostra de PE devido se tratar de um polímero amorfo (LAZRAK *et al.*, 2019). Nas três imagens subsequentes de 30, 5 e 3 micrômetros é importante destacar a não presença de poros, entretanto existem estruturas como fendas ou sulcos que poderiam vir a abrigar os adsorvatos e que contribuem também para o aumento da área superficial do microplástico.

A Figura 7 e Tabela 4 logo abaixo, apresentam a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) que mapeia a superfície do material em estudo e fornece uma relação da composição do mesmo. Como já esperado para um polímero como o

polietileno, sua composição foi majoritariamente de carbono (97,8%). O hidrogênio que representa o outro elemento crucial em uma cadeia de hidrocarbonetos não é identificado pela técnica.

Figura 9 - Análise da composição química do polietileno referência por espectroscopia de energia dispersiva



Fonte: Autor (2020).

Tabela 4 – Verificação da composição química do polietileno referência.

Elemento químico	Percentual de massa
Carbono	97,8
Oxigênio	2,2

Fonte: Autor (2020).

5.1.4 Fluorescência de Raios-X

Os resultados de caracterização do adsorvente por fluorescência indicam no plástico referência a presença de zinco e potássio oriundos possivelmente do processo industrial, levando em consideração que o material não havia sido anteriormente utilizado e havia passado por um tratamento prévio. Os demais elementos detectados podem ter surgido por meio das impurezas intrínsecas dos reagentes utilizados. Os íons metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} apresentaram percentuais em massa significativos, demonstrando a adesão destes a superfície do polímero de etileno. Esse teste se mostrou muito importante para o estudo em questão, por garantir

que os metais em estudo estiveram adsorvidos à superfície do adsorvente após o processo de batelada (Tabela 5).

Tabela 5 – Resultado da análise de fluorescência de Raios-X para o polietileno referência e após a batelada.

Elementos	Número atômico	(% em massa)	
		PE referência	PE final
Cl	17	-	1,0942
K	19	13,957	-
Ca	20	-	11,102
Ni	28	-	10,052
Cu	29	-	10,892
Zn	30	86,043	17,996
Cd	48	-	25,098
Pb	82	-	23,766

Fonte: Autor (2020).

5.2 Estudo de adsorção

5.2.1 Estudo do tempo de contato

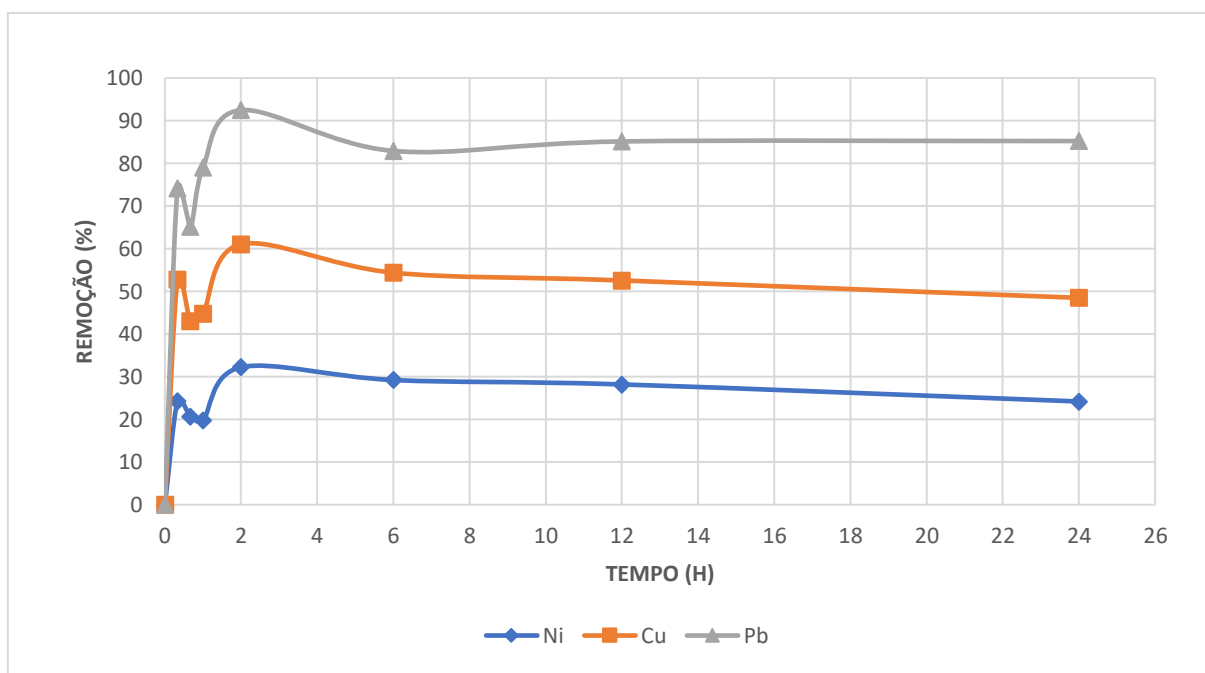
O tempo de contato é um estudo feito que permite verificar a taxa remoção em percentual de cada metal, compreendendo qual adsorvato possui maior afinidade com o material adsorvente. Além disso, o gráfico demonstra em que tempo os experimentos entram em equilíbrio dinâmico, podendo assim, haver uma diminuição do tempo de batelada ao se verificar que nas demais horas não houve variação significativa das concentrações em solução.

Na Figura 8, é possível observar que todos os metais assumiram um perfil semelhante de remoção. Para o íon de Ni^{2+} , nos primeiros 20 minutos a remoção atinge o valor de 24,24%, mas com o decorrer do teste, no tempo de 2 horas, a sua remoção se torna um pouco mais evidente, com o valor de 32,23%. O metal atingiu

o equilíbrio em torno de 6 horas, com uma remoção de 29,22%. A rápida adsorção nos plásticos também sugere que a fisissorção ao invés da quimissorção domina a adsorção do processo (WANG *et al.*, 2019).

Valores mais elevados de remoção foram observados para os íons de cobre e chumbo, com destaque para o último. O cobre alcançou 52,81% em 20 minutos de teste com um pequeno aumento desse valor sendo notado no tempo de equilíbrio, apresentando 54,38% de remoção para o tempo de 6 horas. O chumbo em comparação aos demais íons se destaca devido à alta taxa de remoção no primeiro ponto da análise, obtendo 74,13% de remoção deste metal da solução nos primeiros 20 minutos. É também importante ressaltar que diferente dos outros três metais o chumbo ainda aumenta sua remoção após o tempo de equilíbrio de 6 horas observado anteriormente. Neste tempo sua remoção chega a 82,91% e no equilíbrio a remoção estabiliza em 85,13%.

Figura 10 – Perfil de remoção em percentual dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução multielementar, de concentração $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em função do tempo. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2020).

A solução preparada para o estudo se encontrava em milimol por litro, porém o espectrômetro utilizado para a leitura fornece o resultado em partes por milhão. Desse modo, para uma melhor visualização das concentrações obtidas, a Tabela 6 a seguir, fornece os valores convertidos para cada cátion metálico. No tempo zero, as concentrações lidas foram apenas as das soluções preparadas sem ter tido contato com o microplástico. Nota-se que nos três tempos finais as concentrações de todos os metais oscilam em pequena quantidade, caracterizando assim a saturação do material adsorvente e o tempo de equilíbrio (WANG; WANG, 2018b).

Tabela 6 – Conversão das concentrações adsorvidas para mmol g^{-1} .

Tempo (min)	Ni²⁺ (mmol)	Cu²⁺ (mmol)	Pb²⁺ (mmol)
0	0,0447751	0,0450854	0,0665058
20	0,009703	0,0217402	0,0536921
40	0,0107763	0,0214097	0,051279
60	0,0115516	0,0232509	0,0575772
120	0,0113556	0,0234869	0,0571911
360	0,0129231	0,0246829	0,0580116
720	0,0122671	0,0228968	0,0559846
1440	0,0124205	0,0216851	0,0569257

Fonte: Autor (2020).

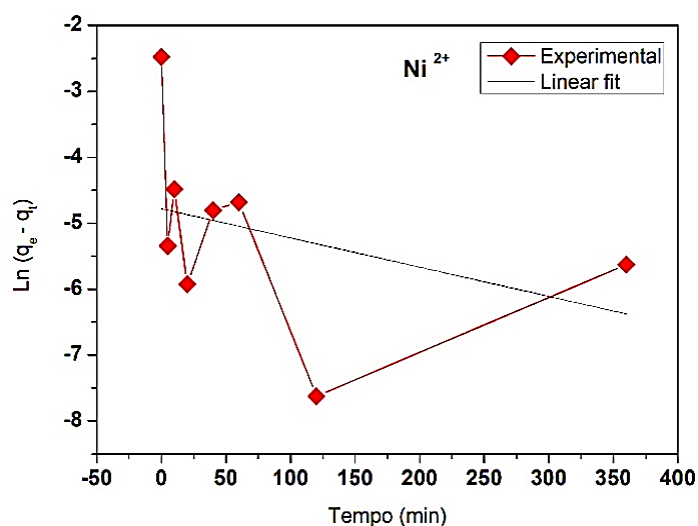
5.2.2 Cinética de adsorção em sistema multielementar

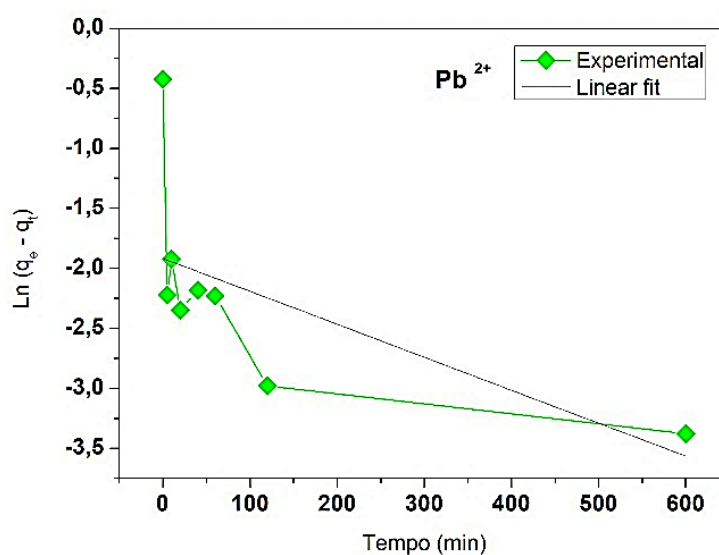
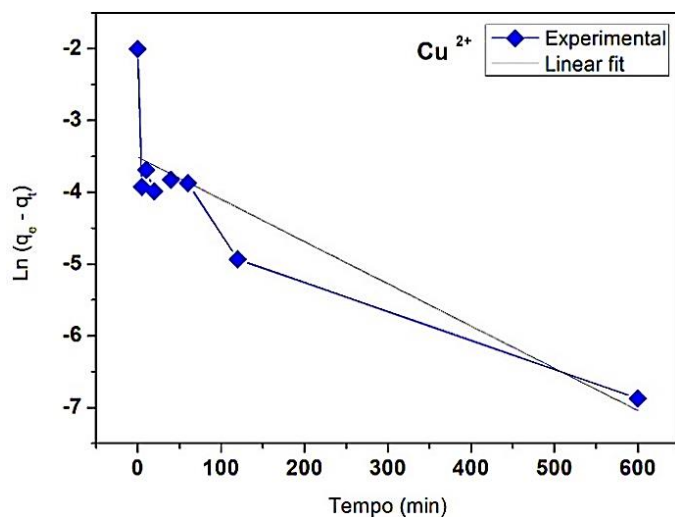
O experimento cinético de adsorção se faz importante por determinar a taxa com o que o adsorbato migra da fase líquida para o adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014, p. 51) através de constantes cinéticas e fornecendo também a capacidade de adsorção no equilíbrio (CHANG *et al.*, 2016). Além disto, auxilia a verificar o mecanismo dominante do processo de adsorção através de modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e os processos de difusão intrapartícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014a, p. 59).

Valendo-se das informações coletadas no experimento de tempo de contato, se faz notável que o tempo de batelada aplicado para a solução multielementar era acima do tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio. Além disso, foi possível constatar o perfil de remoção dos cátions, que em geral, não foi elevado para a concentração aplicada. Desse modo duas otimizações foram executadas para a realização do teste cinético. A primeira otimização, em relação com a concentração da solução multielementar empregada, que foi reduzida para $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ afim de enquadrar os resultados para todos os íons metálicos dentro das suas respectivas faixas lineares de trabalho. A segunda otimização foi referente a redução do tempo de batelada total para 10h e a adição de pontos anteriores a 20 minutos para um melhor acompanhamento dos processos adsorptivos em seus estados iniciais.

A Figura 9, demonstra o perfil cinético obtido para cada um dos metais aplicando o modelo de pseudoprimeira ordem em seguida da Tabela 7, que apresenta os valores numéricos de seus parâmetros.

Figura 11 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução multielementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 7 – Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudoprimeira ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1} (continua).

Modelo cinético	parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Pseudoprimeira ordem	q_{cal} (mg g^{-1})	0,008	0,029	0,146
	q_e (mg g^{-1})	0,084	0,134	0,654
	K_1 (min^{-1})	0,005	-0,168	-0,119

Tabela 7 – Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudoprimeira ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1} (conclusão).

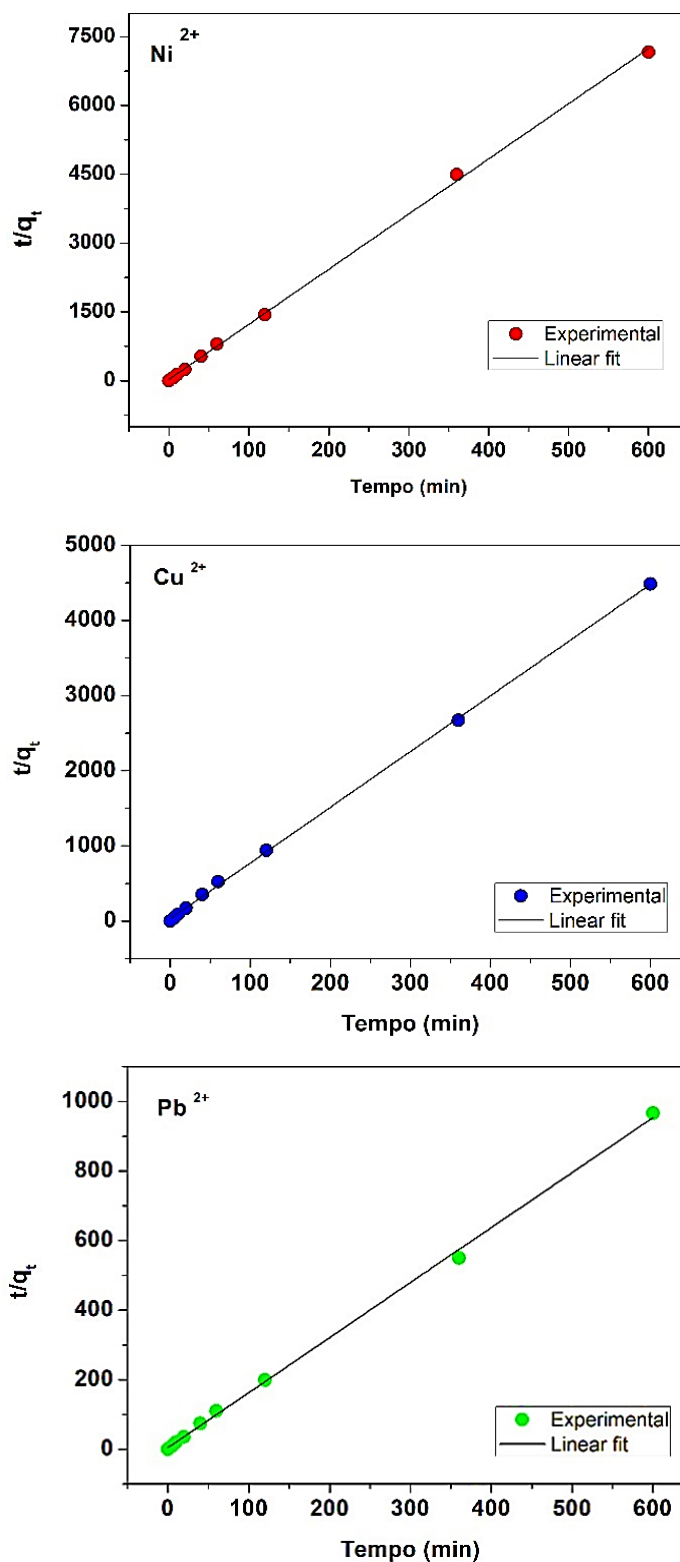
Modelo cinético	parâmetros	Ni²⁺	Cu²⁺	Pb²⁺
	R²	0,281	0,059	0,088
	SQE	12,897	3,109	3,078

Fonte: Autor (2020).

As constantes K_1 do modelo foram obtidas por intermédio dos coeficientes angulares das equações. Apesar dos gráficos apresentarem similaridade entre os seus perfis é possível constatar também a ineficácia deste modelo para descrever o mecanismo de adsorção. Dessa maneira, todas as constatações feitas a seguir, serão feitas para todos os metais em estudo simultaneamente. Analisando em partes, a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) conseguida experimentalmente se distancia da capacidade calculada (q_{cal}) que era prevista. Essa falta de ajuste também pode ser visualizada através do coeficiente de determinação (R^2) que apresenta valores próximos para modelos bem ajustados. Como os valores de (R^2) se aproximam de zero, as constantes de velocidade e os demais parâmetros se fazem impróprios para a descrição do sistema adsorvato-adsorvente em questão. Rodrigues e Silva (2016) sugerem cautela ao utilizar o modelo cinético de Lagergreen, pois apesar de simples em sua aplicação, possui inconstâncias advindas da relação de sua constante cinética com a temperatura. De forma matemática eles mostram que K_1 não tem ajuste direto com a temperatura não podendo descrever o sistema de adsorção fora de condições específicas.

A Figura 10, demonstra o perfil cinético obtido para cada um dos metais aplicando o modelo de pseudosegunda ordem em seguida da Tabela 8, que apresenta os valores numéricos de seus parâmetros.

Figura 12 - Modelo cinético de pseudosegunda ordem para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução multielementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2020).

Observando as retas obtidas para o modelo de pseudosegunda ordem, intuitivamente tende-se a esperar um melhor ajuste para este modelo em relação com o de pseudoprimeira ordem. Para todos os metais em estudo os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) assumiram proximidade expressiva com a capacidade de adsorção calculada (q_{cal}). O íon Pb^{2+} foi o que possuiu a maior capacidade de adsorção no equilíbrio $0,475 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto o íon Cu^{2+} representou a menor $0,180 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 8 – Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudosegunda ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1} .

Modelo cinético	parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Pseudosegunda ordem	q_{cal} (mg g^{-1})	0,181	0,180	0,475
	q_e (mg g^{-1})	0,181	0,180	0,475
	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	12,018	7,416	1,583
	R^2	0,999	0,999	0,998
	SQE	30837,782	6349,084	944,333

Fonte: Autor (2020).

A correlação dos parâmetros q_e e q_{cal} também é evidente quando são verificados os valores excelentes de (R^2), que se apresentaram muito próximos da unidade, demonstrando um melhor ajuste para este modelo cinético (MOUSSOUT *et al.*, 2018).

Para verificar as velocidades dos processos de adsorção, observa-se as constantes de velocidade (K_2). Este ponto da análise sinaliza que apesar das retas possuírem perfis idênticos, possuem velocidades específicas de adsorção para cada

cátion. Estas constantes apontam que o adsorvato com o maior valor de (K_2) migraram mais rapidamente da fase líquida para o adsorvente. Segundo (YU *et al.*, 2019), as interações entre os metais e os microplásticos virgens são consideravelmente rápidas, de forma oposta ao normal pressuposto de que os plásticos são inertes aos metais, corroborando com os resultados aqui encontrados.

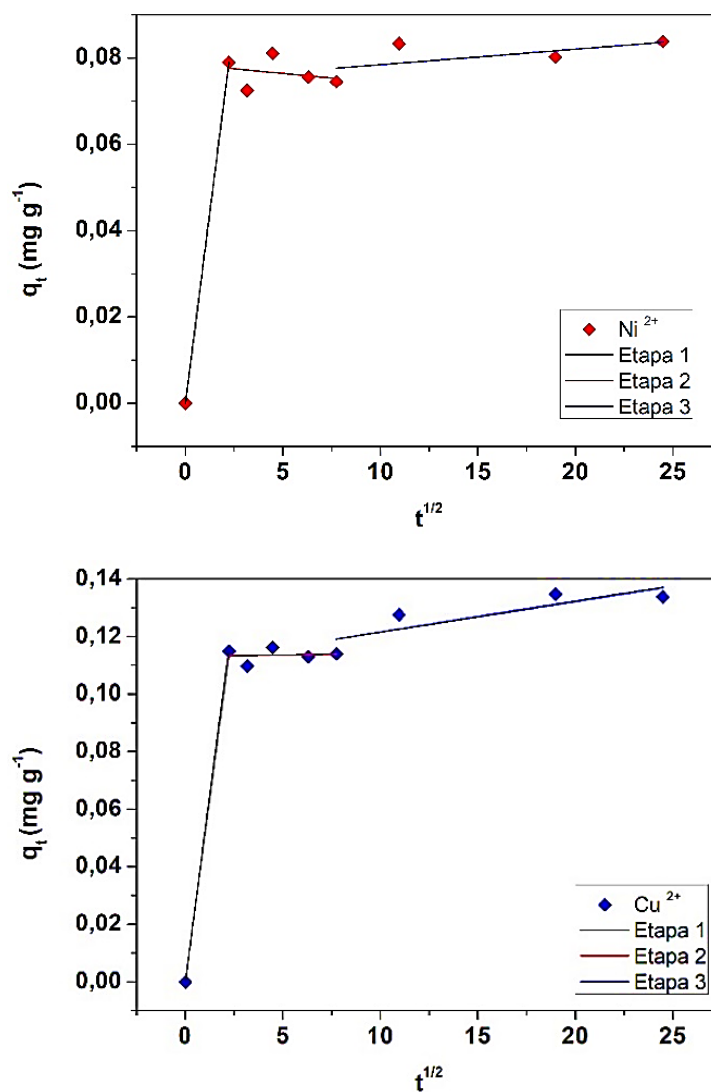
O íon de Ni^{2+} foi o que assumiu a maior velocidade de adsorção entre os metais. Apesar de um (K_2) de 12,018 bem maior em comparação com o 7,416 do Cu^{2+} , esse fator não influencia na (q_e), o equilíbrio é atingido com concentrações quase iguais mesmo o Ni^{2+} chegando primeiro aos sítios ativos do polietileno. De maneira contrária, o Pb^{2+} foi o metal que ainda que chegasse por último aos sítios ativos devido a sua mais baixa (K_2) 1,583 possuiu o valor da (q_e) 0,475 ($mg\ g^{-1}$) o mais significativo dentre eles, sendo a sua capacidade de adsorção mais de duas vezes maior que a dos demais íons. Esse dado aponta a maior afinidade que o chumbo tem para com o polietileno.

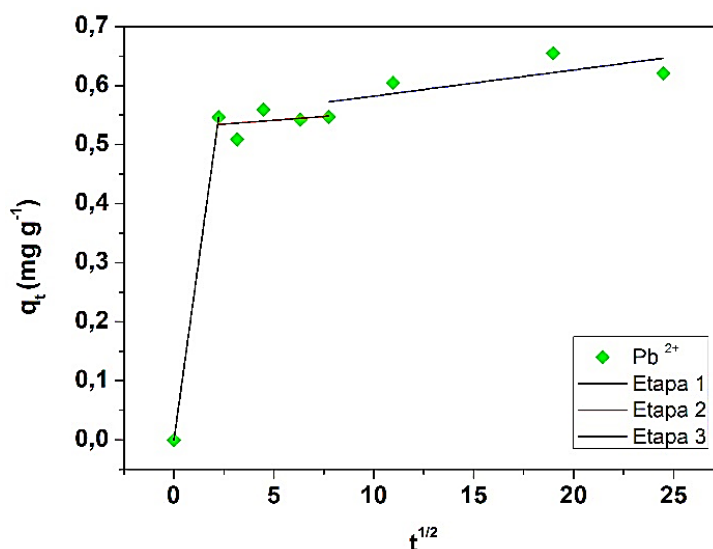
O modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris requer que os dados experimentais sejam tratados de maneira diferente das anteriormente vistas. Os pontos obtidos devem ser segmentados a fim de obter três etapas distintas do processo de difusão, fugindo dos perfis comumente observados de caráter linear e de semiparábola. As três etapas mencionadas sugerem as diferentes transições que os adsorvatos percorrem ao longo da partícula adsorvente. A primeira etapa representa a adsorção na superfície externa, a segunda etapa representa a difusão intrapartícula e finalmente a terceira etapa que representa a adsorção nos sítios na superfície interna nos poros da partícula (LARGITTE; PASQUIER, 2016; SANTOS, 2018).

No estudo do modelo de Weber e Morris, todas as etapas da difusão apresentam seus coeficientes de difusão (K_d) e os valores de C (coeficiente linear), que dão uma ideia da espessura da camada limite do filme. Para a adsorção em polímeros sintéticos é provável que a resistência à difusão seja difusão por filme ou intrapartículas dependendo da extensão da reticulação do polímero (ZHU; MOGGRIDGE; D'AGOSTINO, 2016).

A Figura 11 abaixo, mostra o ajuste dos dados aos modelos enquanto na Tabela 9 estão descritos os coeficientes angulares e lineares para os íons metálicos da solução multielementar.

Figura 13 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução multielementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 9 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução multielementar de 200 mg L^{-1} .

Metais	K_d ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)			C (mg g^{-1})		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Ni^{2+}	0,035	$-4,252 \times 10^{-4}$	$3,585 \times 10^{-4}$	$-9,813 \times 10^{-18}$	0,078	0,074
Cu^{2+}	0,051	$1,072 \times 10^{-4}$	$1,073 \times 10^{-3}$	$-9,812 \times 10^{-18}$	0,113	0,111
Pb^{2+}	0,244	$2,572 \times 10^{-3}$	$4,423 \times 10^{-3}$	$-7,853 \times 10^{-17}$	0,528	0,538

Fonte: Autor (2020).

Observando a Figura 11, que foi gerada através da plotagem de q_t versus $t^{1/2}$, é verificado que as plotagens lineares em várias concentrações iniciais não passaram pela origem, sugerindo que a difusão intrapartícula não seja o único meio de controle envolvido para a taxa de adsorção (HUANG *et al.*, 2011). Para a primeira etapa, a acentuada inclinação da reta foi justificada com os maiores valores K_d observados entre as três etapas. Esta etapa da difusão representa o alcance dos íons metálicos à superfície externa do microplástico, sendo este um processo instantâneo (LIAO; WANG, 2018), devido a maior disponibilidade dos sítios ativos do material adsorvente nos estados iniciais. Apesar do modelo de Weber e Morris ajudar na

compreensão da difusão das partículas de adsorvato pelo adsorvente, em tempos próximos a zero a interpretação do modelo se torna dificultosa devido as abcissas dos gráficos serem geradas em função de $(t^{1/2})$ (SANTOS, 2019). Dessa maneira, afirmações sobre a difusão nessa etapa serem as predominantes do processo, não devem ser feitas com total certeza (SOUSA NETO *et al.*, 2013).

A segunda etapa do processo é referente a difusão que ocorre adentro do poro do microplástico, sendo esta, controlada por uma velocidade limitante (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Deste modo a adsorção ocorre de forma mais gradativa ao longo do tempo. Verificando os valores de (K_d) obtidos, nota-se que uma das três constantes possuiu valor infinitamente negativo constatando-se uma pequena dessorção para o metal Ni^{2+} . O íon de Pb^{2+} manteve a adsorção em modo crescente e apesar da inclinação da reta ter sido quase imperceptível o maior valor de (K_d) se deu para o Pb^{2+} .

A terceira etapa descreve a difusão na superfície do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014, p.51), onde a difusão naturalmente diminui devido as baixas concentrações de adsorvato disponíveis em solução. Para essa fase, não houve nenhum valor negativo de (K_d) , indicando a retomada do processo de adsorção agora na superfície do poro. O íon Pb^{2+} permaneceu tendo a maior inclinação.

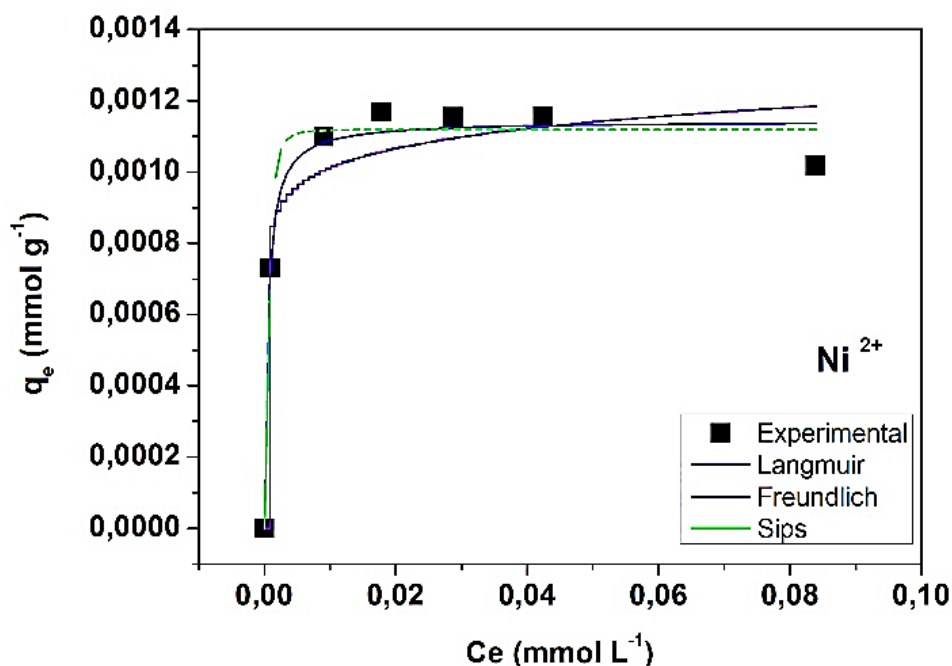
Os valores do coeficiente linear, C, fornecem uma indicação da espessura da camada limite, que desempenham um papel significativo na adsorção (ESKANDARIAN *et al.*, 2014). Os valores negativos e infinitamente baixos encontrados para todos os metais na primeira etapa, implica em uma pequena resistência externa sofrida pelos íons ao permearem o filme externo ao adsorvente. Já para a segunda e terceira etapa os valores positivos da interseção C se mostraram quase invariáveis, indicando que a difusão intrapartícula seja o processo controlador desta etapa (ZHU; MOGGRIDGE; D'AGOSTINO, 2016).

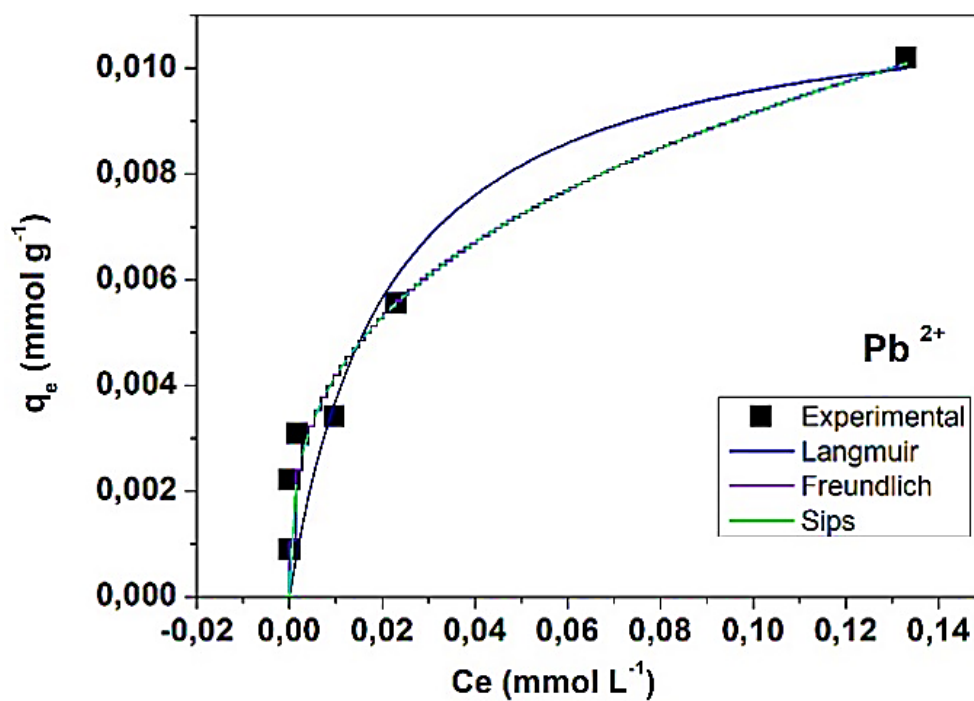
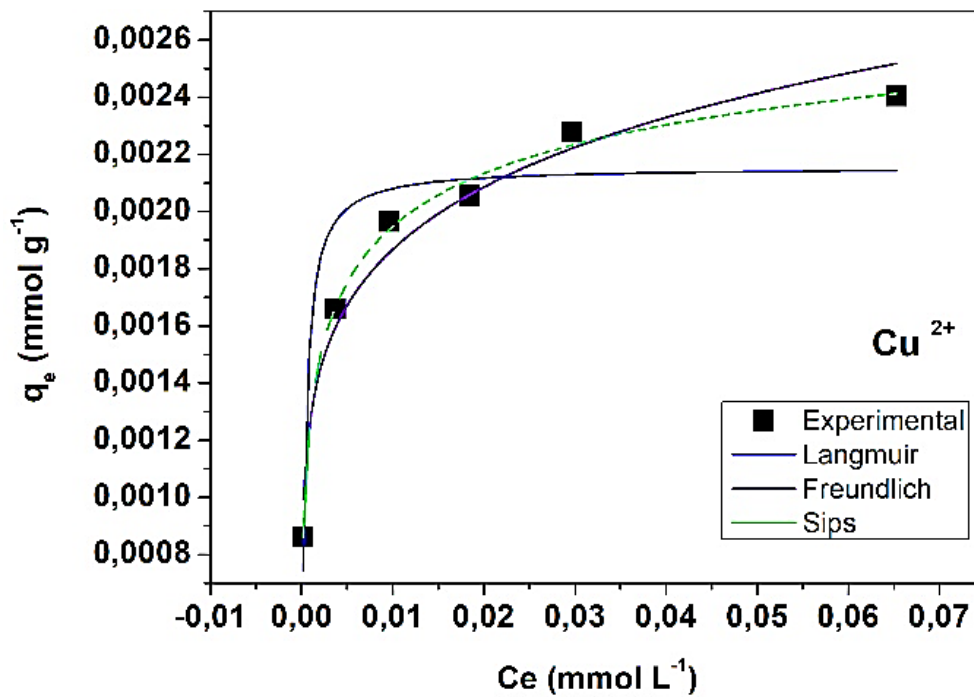
5.2.3 Isotermas de adsorção em sistema multielementar

O modelo de Langmuir que inicialmente foi criado para aplicações de gases em superfícies sólidas, considera o fenômeno da adsorção como um processo químico. Posteriormente o modelo foi aplicado em meios aquosos com sucesso. Segundo as definições do modelo, a adsorção ocorre em monocamada, tendo sítios ativos em quantidade limitada, sendo estes distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente, um sítio é capaz de abrigar apenas uma única molécula ou íon do adsorvato que é considerado inerte para outros íons de adsorvato vizinhos (SILVA JUNIOR, 2018).

A Figura 12 traz os valores experimentais e a aplicação dos modelos não-lineares das Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para os cátions em estudo. Os parâmetros gerados nas equações estão representados na Tabela 10.

Figura 14 – Aplicação das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para os metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução multielementar. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 10 – Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips aplicados aos dados experimentais de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

Modelos de Isotermas	Parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Langmuir	K_L (L mmol ⁻¹)	1952,363	2798,612	47,713
	$q_{máx}$ (mmol g ⁻¹)	0,001	0,002	0,012
	R^2	0,979	0,829	0,751
	SQE	$1,92 \times 10^{-8}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-5}$
Freundlich	K_F (mmol g ⁻¹) (L mmol ⁻¹) ^{1/n}	0,001	0,004	0,02
	n	13,703	6,282	2,945
	R^2	0,926	0,960	0,845
	SQE	$6,775 \times 10^{-8}$	$4,947 \times 10^{-8}$	$6,8 \times 10^{-6}$
	$q_{máx}$ (mmol g ⁻¹)	0,001	0,003	54,568
Sips	K_s (L mmol ⁻¹)	$1,766 \times 10^{-7}$	8,423	$3,671 \times 10^{-4}$
	n_s	0,434	2,744	2,942
	R^2	0,979	0,993	0,793
	SQE	$1,552 \times 10^{-8}$	$6,171 \times 10^{-9}$	$6,822 \times 10^{-6}$

Fonte: Autor (2020).

A constante de Langmuir (K_L) é responsável por demonstrar a afinidade adsorvato-adsorvente, assim tem-se uma ordem de afinidade dos cátions com os sítios ativos do polietileno $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+}$. Já a sequência obtida para a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. O modelo mostrou-se melhor ajustado para o íon Ni^{2+} , devido o valor elevado e próximo de 1 do (R^2), corroborando com o menor erro encontrado para (SQE).

Uma das primeiras equações desenvolvidas para correlacionar a quantidade de componentes adsorvidos por unidade de massa de adsorvente empregado com a concentração de adsorvato presente no meio aquoso no equilíbrio foi a proposta por Freundlich. Diante das considerações propostas pela equação de aspecto não-linear, aqui o modelo já possui uma importante diferença em relação ao modelo anteriormente abordado, considerando uma situação menos idealizada e levando em conta as irregularidades advindas do material adsorvente. Freundlich considerou superfícies heterogêneas, podendo haver a formação de monocamadas ou multicamadas e por fim, considerou que os sítios ligantes também não fossem iguais quanto a capacidade de adsorção (SILVA JUNIOR, 2018).

Para todo modelo existente existem erros que estão embutidos em sua formulação e para a Isoterma de Freundlich não poderia ser diferente. O modelo não prevê a saturação do adsorvente, pressupondo que a adsorção ocorra de forma ilimitada falhando ao tentar justificar um processo de adsorção em concentrações muito elevadas de adsorvato (DENG *et al.*, 2017). Essa afirmativa, não impossibilita a sua utilização, todavia uma maior cautela na interpretação dos dados em condições de maior concentração deva ser feita.

Acompanhando os valores coletados de (K_F) que é a constante responsável por demonstrar a afinidade existente entre os metais e o microplástico, é tido que o íon Pb^{2+} foi o de maior interação com o valor de $0,02 \text{ (mmol g}^{-1}) \text{ (L mmol}^{-1})^{1/n}$. A ordem geral decrescente de afinidade encontrada para os cátions foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$, sendo esta ordem diferente da observada anteriormente em Langmuir. O parâmetro (n) também aponta a interação presente entre adsorvato e adsorvente, além de constatar se a adsorção foi um processo favorável ou não para os cátions. Para que a adsorção tenha sido favorável, os valores de n devem transitar entre 1 e 10, porém, ao serem observados os números na Tabela 10, foi tido que o Ni^{2+} extrapolou essa faixa com 13,70 indicando alguma interação não-favorável. Para os demais íons, que estão contidos na faixa mencionada, a ordem decrescente de afinidade encontrada foi $Pb^{2+} > Cu^{2+}$.

De acordo com os dados de (R^2), pode-se dizer que o modelo conseguiu ser representativo para os cátions de Ni^{2+} e Cu^{2+} , com os respectivos coeficientes 0,926 e 0,960 que corroboram com os baixíssimos valores de SQE encontrados. Para

os demais íons os valores de (R^2) não apontaram uma boa correlação entre os eixos plotados.

Por fim, o modelo de isoterma proposto por Sips, por se tratar de uma mescla entre os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, traz características de ambos expressas em seus parâmetros (KALRA *et al*, 2019). O modelo de Sips, assim como o de Freundlich é utilizado para prever o processo de adsorção em superfícies não ideais, considerando a heterogeneidade do material adsorvente. Já o aspecto de Sips que se assemelha ao modelo de Langmuir é pela presença do parâmetro de capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$), parâmetro este que apesar da sua significativa importância, se encontra ausente na isoterma elaborada por Freundlich.

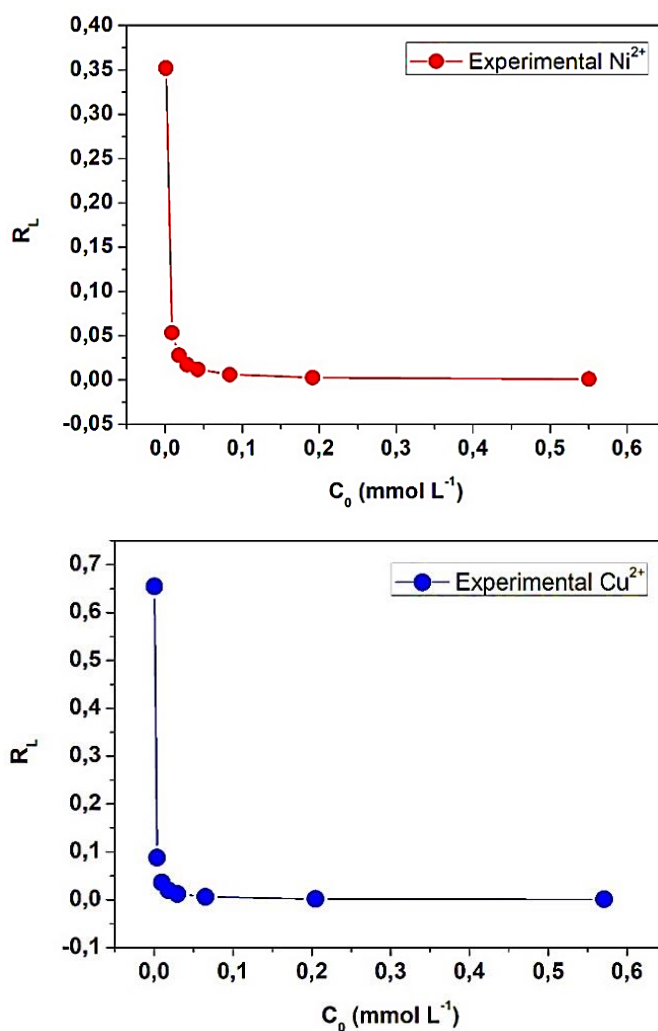
Outro parâmetro que o modelo apresenta é a constante n_s que deve estar situada entre 0 e 1. A equação de Sips pode se converter na equação de Langmuir quando n_s for igual a 1, gerando um expoente na equação também igual a 1 passando a ser irrelevante. Esse valor de 1 aponta a existência de uma superfície homogênea. Valores menores que 1 representam o aumento do grau de heterogeneidade.

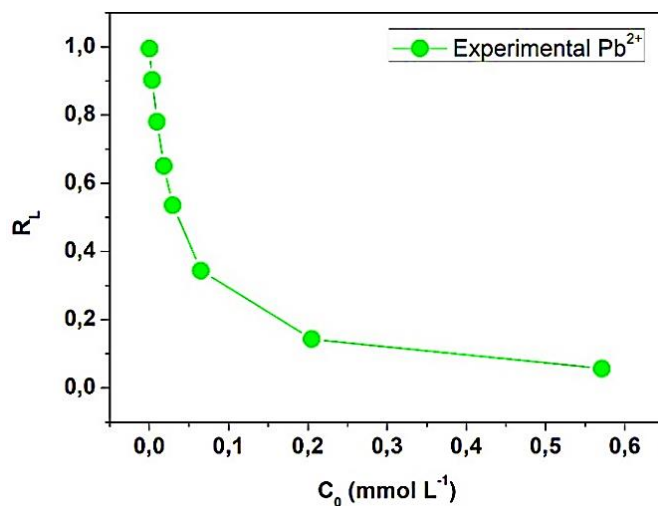
De acordo com os valores de (K_s) a sequência decrescente de afinidade foi a seguinte $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$. Aproveitando o parâmetro ($q_{máx}$), aqui se é possível uma comparação com os valores já discutidos no modelo de Langmuir. A sequência neste obtida foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$, sendo exatamente a mesma sequência encontrada na Isoterma de Langmuir, demonstrando uma compatibilidade dos modelos ao descrever a saturação em que o adsorvente pode atingir. Além disso, os valores também foram bem próximos para os modelos, exceto para o íon Pb^{2+} que demonstrou um ($q_{máx}$) extremamente elevado. Para a constante n_s , o íon Ni^{2+} , demonstrou ter encontrado uma superfície mais heterogênea. Entretanto, os metais Cu^{2+} e Pb^{2+} tiveram constantes acima da faixa prevista. De acordo com valores próximos da unidade de (R^2) e os baixos valores de SQE, o modelo descreve bem o processo de adsorção apenas para os cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Utilizando as constantes obtidas na isoterma de Langmuir se faz possível a obtenção do Fator de Separação (R_L), a medida que as concentrações iniciais (C_0) eram elevadas ao longo do estudo de adsorção (SANTOS, 2019). De acordo com os valores de (R_L) encontrados na Tabela 11, o processo se mostrou favorável para todos

os íons, mesmo apesar da competição existente entre eles. Essa afirmação se deve pelo fato dos valores de (R_L) estarem contidos entre 0 e 1. Caso os valores fossem maiores que 1, indicaria que os adsorvatos teriam preferência a fase líquida à fase sólida (NASCIMENTO *et al.*, 2014a, p.34). Avaliando visualmente a Figura 13 para os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , verifica-se uma curva em L muito bem definida e idêntica para todos, indicando que a adsorção foi favorável desde as menores concentrações utilizadas, se mostrando também favoráveis para as altas concentrações. Todavia para o cátion Pb^{2+} , pode-se perceber uma gradual aproximação de 0, a medida que as concentrações são elevadas, indicando que sua adsorção se torna mais favorável em maiores concentrações.

Figura 15 – Relações obtidas entre o fator de separação e a concentração inicial dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .





Fonte: Autor (2020).

Tabela 11 – Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

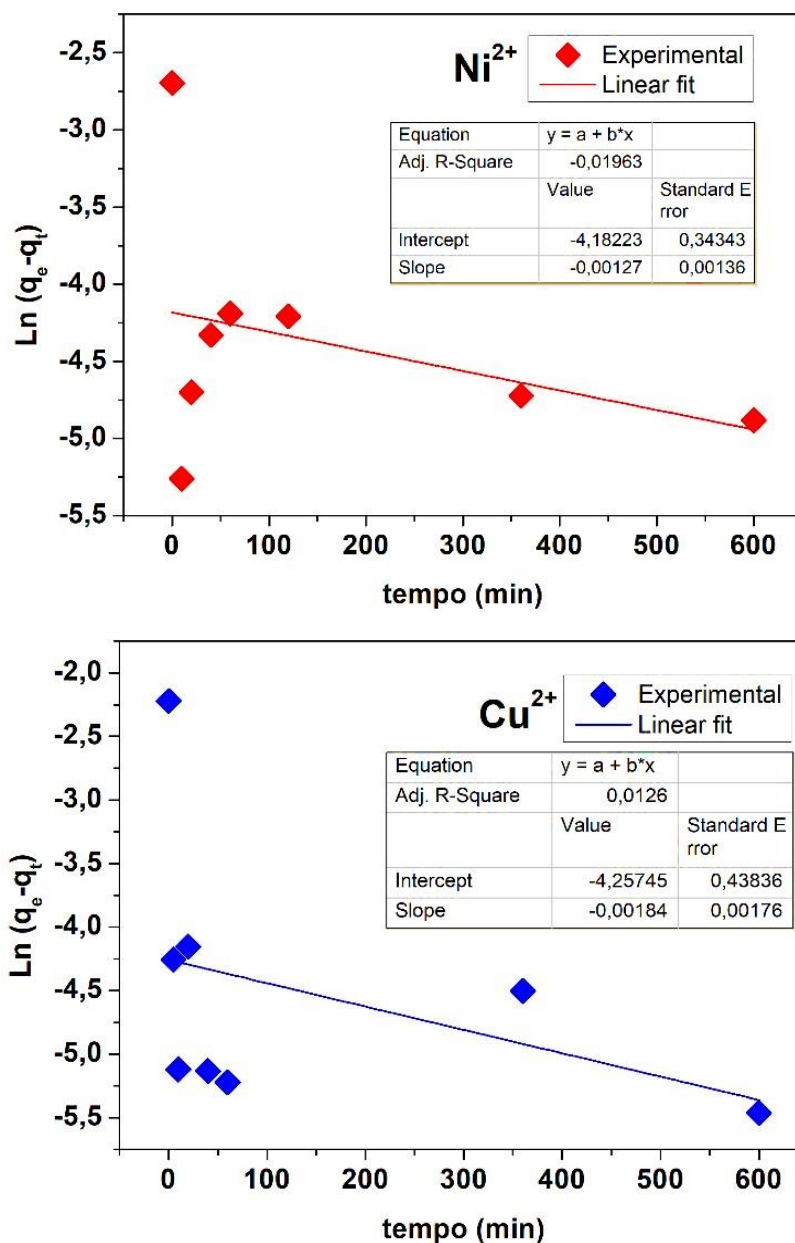
Íon metálico	Faixa de R_L
Ni^{2+}	0,35 - $9,3 \times 10^{-4}$
Cu^{2+}	0,65 - $6,25 \times 10^{-4}$
Pb^{2+}	0,99 - $5,66 \times 10^{-2}$

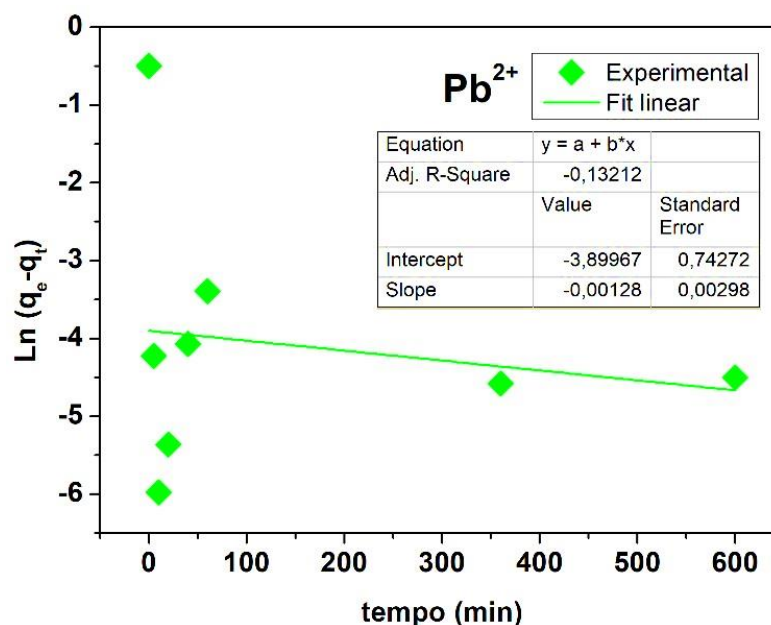
Fonte: Autor (2020).

5.2.4 Cinética de adsorção em sistema monoelementar

Os experimentos cinéticos foram refeitos em sistemas contendo o PE como adsorvente e apenas um metal por vez para a melhor compreensão de como o íon se comporta sem a ação competitiva com demais íons. A Figura 14 abaixo apresenta os gráficos obtidos ao aplicar o modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Os parâmetros referentes ao modelo se encontram na Tabela 12.

Figura 16 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução monoelmental, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 12 – Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudoprimeira ordem para os íons Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em função do polietileno em solução monoelementar de 200 mg L⁻¹.

Modelo cinético	parâmetros	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
	q _{cal} (mg g ⁻¹)	0,015	0,014	0,020
	q _e (mg g ⁻¹)	0,067	0,108	0,609
Pseudoprimeira ordem	K ₁ (min ⁻¹)	-0,013	-0,002	-0,001
	R ²	-0,019	0,013	-0,132
	SQE	3,628	6,433	18,466

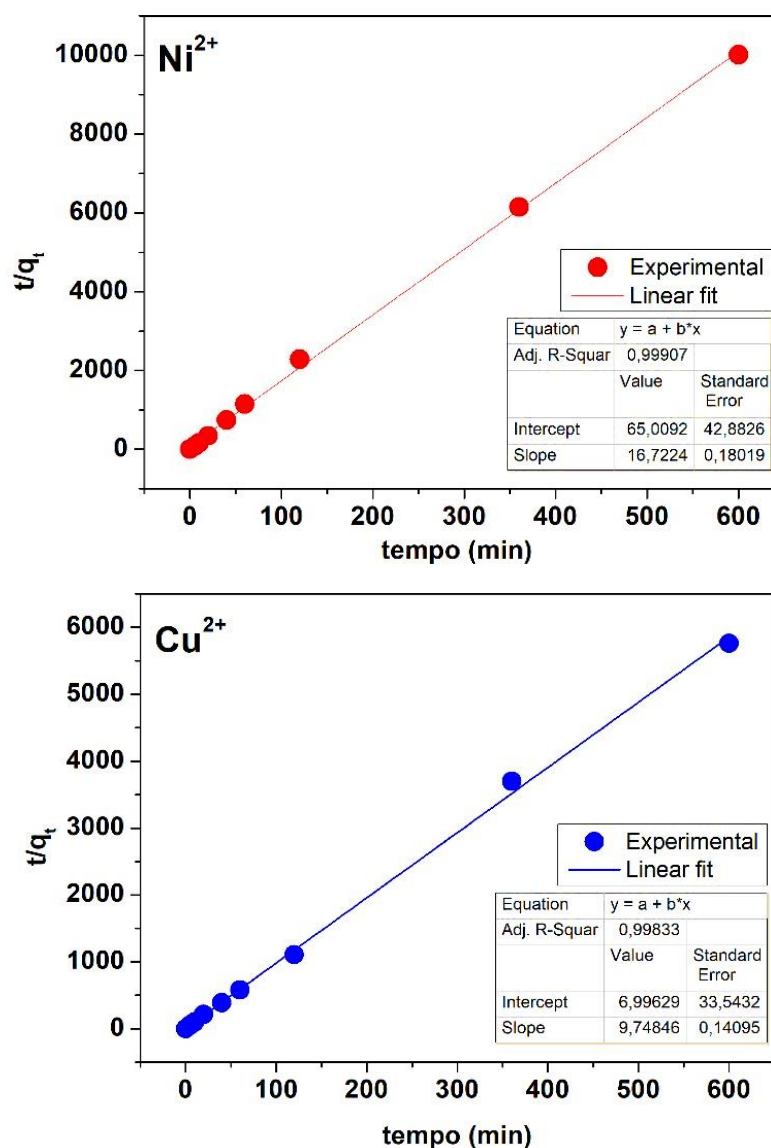
Fonte: Autor (2020).

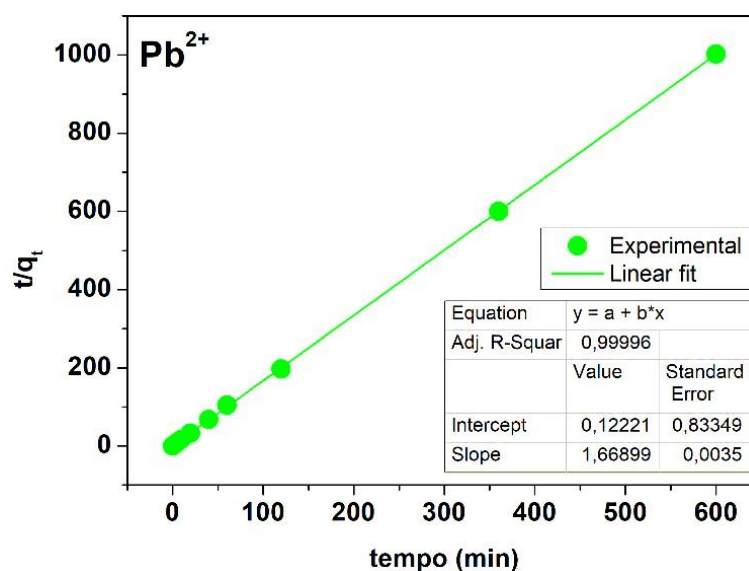
Como já observado anteriormente no teste feito em sistema multielementar, aqui o modelo de pseudoprimeira ordem também se apresenta de forma ineficaz para descrever a cinética do fenômeno. Isso pode ser evidenciado pelas constantes de

determinação de todos os metais que possuem valores distantes da unidade, ou seja, há falta de ajuste deste modelo.

A Figura 15 abaixo apresenta os gráficos obtidos ao aplicar o modelo cinético de pseudosegunda ordem. Os parâmetros referentes ao modelo se encontram na Tabela 13.

Figura 17 - Modelo cinético de pseudosegunda ordem para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo polietileno em solução monoelementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 13 – Parâmetros de cinética do modelo linearizado de pseudosegunda ordem para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em função do polietileno em solução monoelementar de 200 mg L^{-1} .

Modelo cinético	parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Pseudosegunda ordem	q_{cal} (mg g^{-1})	0,124	0,378	2,861
	q_e (mg g^{-1})	0,124	0,378	2,862
	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	16,722	9,748	1,669
	R^2	0,999	0,998	0,999
	SQE	$7,86 \times 10^4$	$4,81 \times 10^4$	$2,97 \times 10^1$

Fonte: Autor (2020).

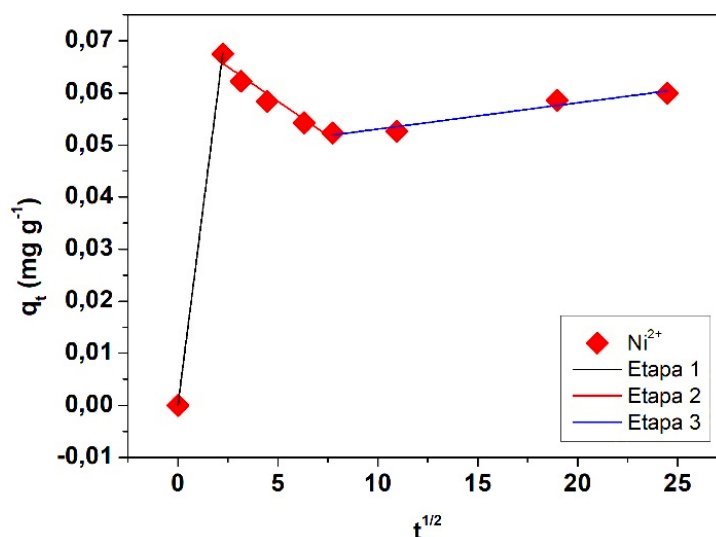
O coeficiente de determinação para todos os metais se mostrou bem perto da unidade, bem como no já visto sistema multielementar. Sabendo que o modelo de pseudosegunda ordem se ajusta melhor que o de pseudoprimeira ordem, conclusões sobre os parâmetros encontrados podem ser tomadas. Os valores de q_e e q_{cal}

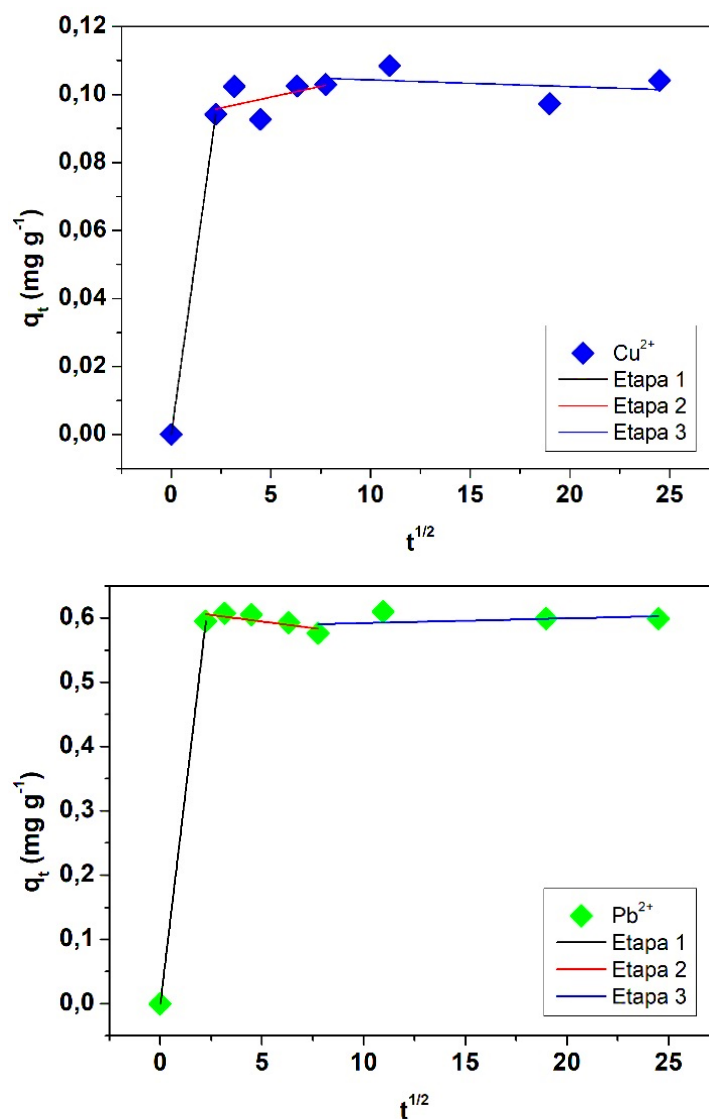
novamente possuíram proximidade notável. Os valores de q_e , em comparação com o sistema multielementar, tiveram um aumento para os íons Ni^{2+} e Pb^{2+} , o que demonstra que no sistema onde havia competição eles acabavam sendo prejudicados. Já o íon Cu^{2+} possui uma redução nesse parâmetro, demonstrando que a competição favorecia a sua adsorção no PE. Alguns testes envolvendo o chumbo e alguns microplásticos, dentre eles o PE, obtiveram valores de q_e de 3,15, condizentes com o valor de 2,86 aqui observado (SHEN *et al*, 2021).

De acordo com as constantes de velocidade obtidas, notou-se que a ordem da velocidade dos íons permaneceu a mesma, o Ni^{2+} continuando a ser o de maior velocidade para adsorver-se enquanto o Pb^{2+} é o de menor velocidade. O ponto a ser destacado é que no sistema aqui visto, todos os íons possuíram um aumento na inclinação de suas retas, evidenciando que sem a presença de íons competidores, os íons puderam alcançar mais rapidamente o material adsorvente. A baixa velocidade de adsorção do íon Pb^{2+} pode ser justificada pelo maior tamanho do íon, o que contribui para um deslocamento mais lento (MELO, 2012).

Os gráficos e parâmetros referentes ao modelo de difusão intrapartícula, são exibidos logo abaixo pela Figura 16 e Tabela 14, respectivamente:

Figura 18 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução monoelementar, de concentração $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 14 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para os íons Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em função do polietileno em solução monoelementar de 200 mg L⁻¹.

Metais	K _d (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})			C (mg g ⁻¹)		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Ni ²⁺	0,030	-0,026	5,06 x 10 ⁻⁴	5,06 x 10 ⁻⁴	0,071	0,048
Cu ²⁺	0,042	0,001	-1,96 x 10 ⁻⁴	-9,81 x 10 ⁻¹⁸	0,093	0,106
Pb ²⁺	0,266	-0,004	7,40 x 10 ⁻⁴	-1,18 x 10 ⁻¹⁶	0,615	0,584

Fonte: Autor (2020).

As plotagens lineares novamente não passam pela origem e isso implica que a difusão intrapartícula não seja o único meio de controle envolvido na taxa de adsorção. A primeira etapa apresenta inclinações acentuadas em K_d por se tratar de um processo quase instantâneo do adsorvato chegando à superfície externa do adsorvente (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Na etapa 2, dessa vez o declínio da reta se deu para os íons Ni^{2+} e Pb^{2+} , com uma inclinação mais acentuada para o Ni^{2+} em relação com a vista anteriormente em sistema multielementar. Essa característica é explicada devido o trajeto difusivo dos íons pelos poros de modo que a adsorção ocorra de forma mais gradual. O maior valor de K_d nesta etapa foi o do íon Cu^{2+} (GUAN *et al*, 2020).

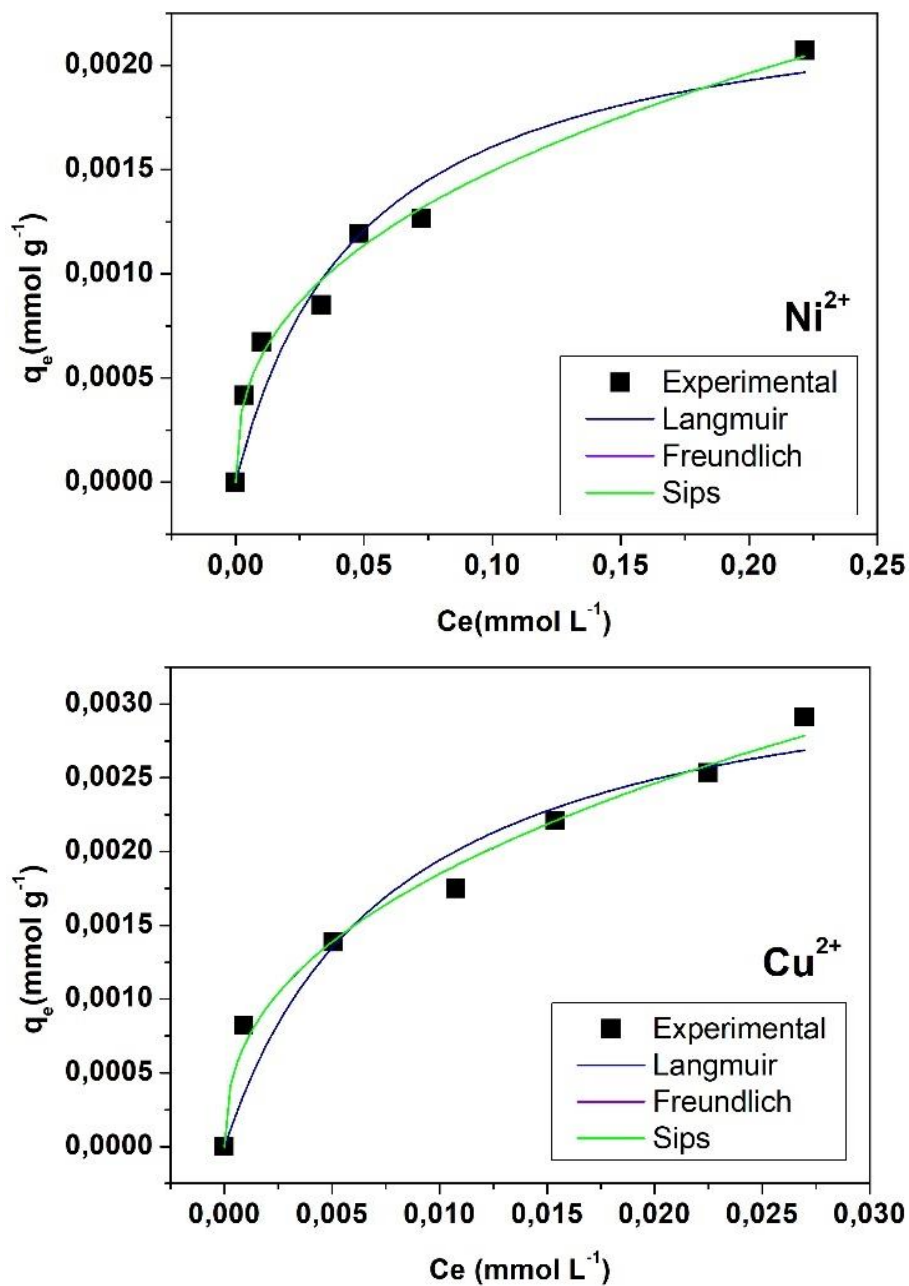
Na etapa 3, os valores da constante de difusão demonstraram uma constância para os íons de Cu^{2+} e Pb^{2+} , fato justificado pela diminuição de adsorvato presente em solução à medida que o tempo de experimento aumenta. O Ni^{2+} e Pb^{2+} tiveram uma inclinação positiva demonstrando a ocorrência novamente de adsorção, agora na superfície do poro, após a sua difusão intrapartícula.

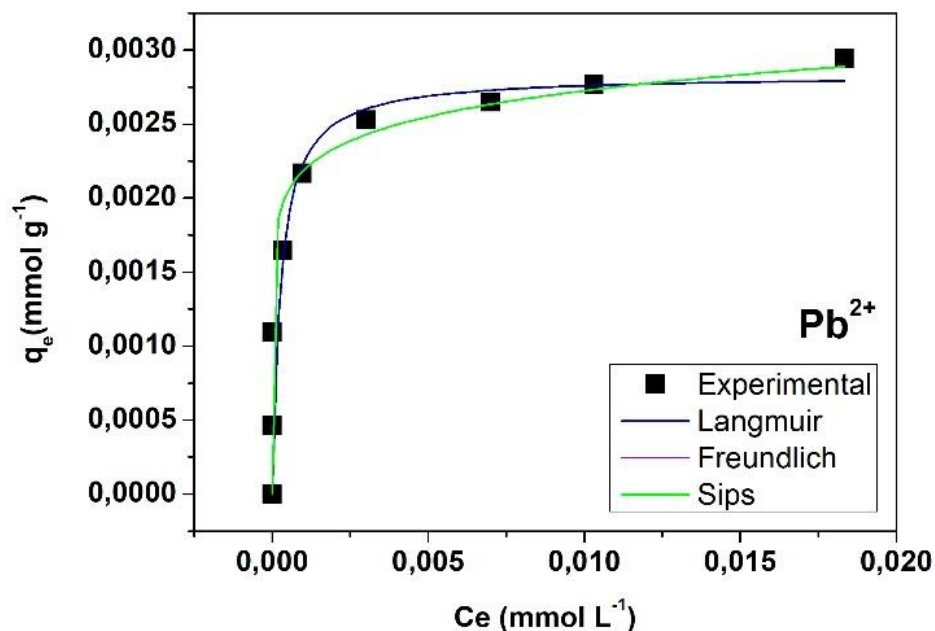
Os valores baixíssimos encontrados para todos os metais, na etapa 1 do parâmetro C, acusam uma baixa resistência advinda do filme líquido que recobre as partículas de adsorvente (MCKAY, 1983). Desse modo, assim como nos experimentos em meio multielementar, os íons não tiveram dificuldade ao atravessar o filme. Para as etapas 2 e 3 pequenas alterações podem ser vistas, indicando assim resistências similares que apresentam a difusão intrapartícula como processo controlador da etapa (ZHU; MOGGRIDGE; D'AGOSTINO, 2016).

5.2.5 Isotermas de adsorção em sistema monoelementar

A Figura 17 abaixo apresenta os valores experimentais e a aplicação dos modelos não-lineares das Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para os cátions em estudo. Os parâmetros referentes aos gráficos estão representados na Tabela 15.

Figura 19 – Aplicação das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para os metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução monoelmental. Demais condições: pH: 3,0, agitação: 200 rpm, massa de PE: 200 mg, temperatura: 28 ± 2 °C.





Fonte: Autor (2020).

Tabela 15 – Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips aplicados aos dados experimentais de adsorção em sistema monoelementar dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} (continua).

Modelos de Isotermas	Parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Langmuir	K_L (L mmol^{-1})	20,252	126,778	3758,981
	$q_{\text{máx}}$ (mmol g^{-1})	0,0024	0,0035	0,0028
	R^2	0,912	0,934	0,819
	SQE	$8,653 \times 10^{-6}$	$3,372 \times 10^{-7}$	$1,454 \times 10^{-6}$
Freundlich	K_F (mmol g^{-1}) (L mmol^{-1}) ^{1/n}	0,004	0,002	0,004
	n	2,54	0,204	10,430
	R^2	0,987	0,988	0,957
	SQE	$8,624 \times 10^{-6}$	$6,074 \times 10^{-8}$	$3,391 \times 10^{-7}$
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mmol g^{-1})	13,209	10,679	8,078

Tabela 15 – Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips aplicados aos dados experimentais de adsorção em sistema monoelementar dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} (conclusão).

Modelos de Isotermas	Parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Sips	K_s (L mmol ⁻¹)	$2,799 \times 10^{-4}$	0,001	$5,251 \times 10^{-4}$
	n_s	2,54	2,414	10,43
	R^2	0,9838	0,985	0,951
	SQE	$8,624 \times 10^{-6}$	$6,08 \times 10^{-8}$	$3,39 \times 10^{-7}$

Fonte: Autor (2020).

Analisando inicialmente os parâmetros obtidos em Langmuir, a (K_L) demonstrou que a sequência decrescente de afinidade adsorvato-adsorvente aqui encontrada, não é a mesma que a vista no teste multielementar $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Nesta nova sequência o Cu^{2+} passa a não ser mais o cátion de maior afinidade, dando esse posto ao Pb^{2+} . A relação decrescente encontrada para a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) foi $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$, que apesar da sequência apresentaram capacidades praticamente iguais. Os valores de R^2 demonstraram ajustes satisfatórios para os íons de Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Avaliando agora os valores coletados no modelo de Freundlich, a sua constante (K_F) é responsável por demonstrar a afinidade existente entre os metais e os sítios do microplástico. Sabendo disso, novamente o Pb^{2+} foi o metal com maior afinidade como visto no sistema multielementar, porém desta vez empatado com valores idênticos ao do íon Ni^{2+} . Assim os íons de Pb^{2+} e Ni^{2+} apresentaram valores idênticos enquanto o íon de Cu^{2+} apresentou uma menor afinidade com o PE.

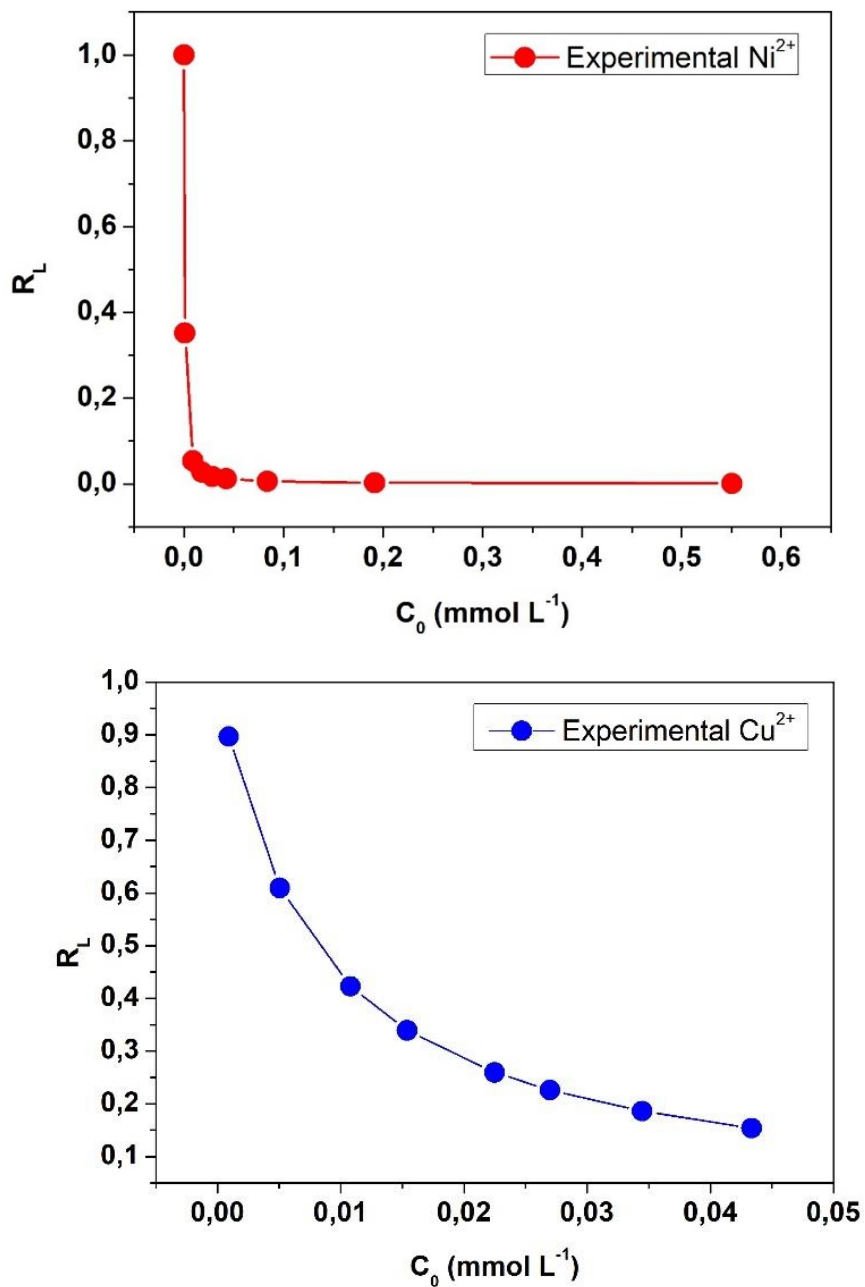
Sabendo que os valores para o parâmetro (n) devem transitar entre 1 e 10 para que a interação entre adsorvato e adsorvente se mostre favorável observa-se algo interessante ocorrido aos íons de Ni^{2+} . Em sistema multielementar o íon possuía valor que extrapolava a faixa favorável de adsorção, entretanto agora apresenta o valor favorável de 2,54, indicando assim que a presença de outros íons era prejudicial a sua adsorção. O íon Cu^{2+} não se mostrou favorável a interação com o PE. O íon de Pb^{2+} de forma análoga ao ocorrido com o íon Ni^{2+} apresentou o valor de 10,43, acima

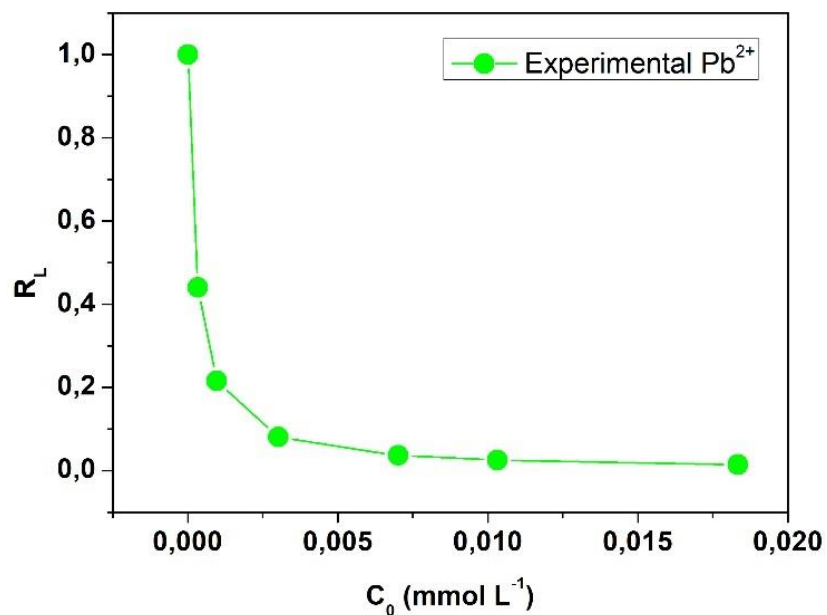
da faixa favorável, mostrando uma perda da favorabilidade do processo de adsorção. Avaliando o ajuste do modelo através dos valores de (R^2), em sistema monoelementar o modelo de Freundlich se mostrou bem representativo para todos os metais, diferente do sistema multielementar onde o ajuste só havia sido para os cátions de Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Analisando agora os dados coletados no modelo de Sips, a (K_s) apresenta a afinidade que existe entre os íons e o adsorvente. A sequência decrescente de afinidade foi tal qual a obtida em sistema multielementar, sendo $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$. Para a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) o teste monoelementar demonstra o Ni^{2+} como o íon de maior capacidade, enquanto o Pb^{2+} é o de menor capacidade. Comparando com o sistema multielementar, houve uma inversão de posições, pois enquanto o íon de Pb^{2+} era o de maior capacidade de adsorção, o Ni^{2+} era o de menor. Para a constante n_s , todos os cátions possuíram valores acima de 1 evidenciando que uma superfície homogênea foi encontrada por eles. A ausência de outros íons competidores sobre o adsorvente pode explicar a homogeneidade da superfície ali encontrada. O modelo apresentou um bom ajuste para todos os íons estudados.

Por fim, um último parâmetro pode ser obtido através do modelo de Langmuir. O fator de separação (R_L) não apresentou valores acima de 1, o que indica que os íons não tiveram preferência pela fase líquida. Em baixas concentrações os íons de Ni^{2+} e Cu^{2+} já apresentavam valores bem próximos a zero e assim permaneceram em concentrações mais elevadas, sendo um indicio de quão favorável foi a adsorção destes cátions. Para o Pb^{2+} em concentrações baixas o íon apresentou um valor próximo a unidade, entretanto a medida que as concentrações foram sendo elevadas a sua adsorção foi se mostrando mais favorável em uma crescente gradativa. Os gráficos e dados referentes ao R_L estão contidos logo abaixo, na Figura 18 e Tabela 16, respectivamente.

Figura 20 – Relações obtidas entre o fator de separação e a concentração inicial dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .





Fonte: Autor (2020).

Tabela 16 – Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monoelementar.

Íon metálico	Faixa de R_L
Ni²⁺	0,550 – 0,001
Cu²⁺	0,897 – 0,154
Pb²⁺	0,999 – 0,014

Fonte: Autor (2020).

6 CONCLUSÃO

Segundo os ensaios realizados, observou-se que os microplásticos de polietileno (<5mm), agitação 200 rpm, pH=3,0 e temperatura 28°C apresentaram potencial de adsorção à superfície do material para os metais pesados Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

A caracterização do polietileno feita por FTIR demonstrou quatro bandas nas regiões 2920, 2850, 1466 e 720 nm que são específicas do PE. Tal confirmação também feita pelo perfil encontrado na análise termogravimétrica. O teste feito por MEV apresentou a irregularidade presente na superfície do PE. A caracterização feita por FRX, foi aplicada ao PE referência e após ter sido submetido aos testes batelada. Foi notada para o PE referência a ausência dos íons em estudo, enquanto que no seguinte foi constatada a presença dos íons, sendo assim possível afirmar a existência dos processos de adsorção.

O experimento de tempo de contato possibilitou a diminuição do tempo de batelada de 24h para 10h. Os seguintes testes cinéticos feitos em sistema monoelementar e multielementar apresentaram resultados semelhantes. Dentre os testes cinéticos, o modelo de pseudoprimeira ordem não se mostrou apto para justificar a adsorção devido a presença de R^2 distantes da unidade. Já os resultados obtidos para o modelo de pseudosegunda ordem apontam o cátion de Ni^{2+} como o de maior velocidade de adsorção. O modelo também apresentou elevada proximidade para os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio experimentais e os valores previstos através da equação. O modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris demonstrou uma difusão muito rápida dos metais nos instantes iniciais devido a pequena resistência de filme externo na superfície do PE.

Os experimentos de Isotermas de adsorção multielementar apontaram que Ni^{2+} foi o único metal a se ajustar a todos os modelos (Langmuir, Freundlich e Sips). O Pb^{2+} apresentou a maior capacidade de adsorção entre os metais estudados. Os modelos de Langmuir e Sips mostraram a mesma sequência para a capacidade máxima de adsorção dos metais $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. O parâmetro n_s de SIPS demonstrou que o Pb^{2+} encontrou uma superfície homogênea. Para o Fator de

Separação (RL) de Langmuir, a adsorção se mostrou um processo favorável para todos os metais.

Os experimentos de Isotermas de adsorção monoelementar apontaram que todos os íons possuíram um melhor ajuste em todos os três modelos, exceto o Pb^{2+} no modelo de Langmuir. O íon Ni^{2+} demonstrou maior afinidade ao adsorvente e maior capacidade de adsorção, evidenciando que este sistema isento de íons competidores favorece a sua adsorção. O Fator de separação continuou demonstrando uma maior favorabilidade do processo a medida que as concentrações eram elevadas.

REFERÊNCIAS

- ALIMI, O. S.; BUDARZ, J. F.; HERNANDEZ, L. M.; TUFENKJI, N. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. **Environmental Science and Technology**, [S.l.], v. 52, n. 4, p. 1704–1724, 2018.
- ALMEIDA, C.C. **Pellets plásticos em praias arenosas em duas áreas portuárias do Estado do Ceará**. 2018. 130 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais – Área de análise de impactos ambientais da região oceânica e costeira, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- ANDRADY, A. L. The plastic in microplastics: A review. **Marine pollution bulletin**, [S.l.], v. 119, n. 1, p. 12-22, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>. Acesso em: 20 jun. 2020.
- AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, [S.l.], v. 128, p. 2–11, 2017.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2008. 189 p.
- BARCELOS, A. F.; SILVA, D. A.; VIEIRA, C. L.; SIGNINI, R. Remoção de Níquel (II) e Cádmio (II) em N-Lauroil Quitosana em Soluções Aquosas: Cinética e Isotermas. **Revista Processos Químicos**, [S.l.], v. 13, n.25, p.87-94, 2019.
- BOERGER, C. M.; LATTIN, G.L.; MOORE, S. L.; MOORE, C.J. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 60, n. 12, p. 2275–2278, 2010.
- BOTTERELL, Z. L. R.; BEAUMONT, N.; DORRINTON, T.; STEIKE, M.; THOMPSON, R. C.; LINDEQUE, P. K. Bioavailability and effects of microplastics on marine zooplankton: A review. **Environmental pollution**, [S.l.], v. 245, p. 98-110, 2019.
- BOUCHER, J.; FRIOT, D. **Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources** Gland, Switzerland: IUCN, 2017. 43 p.
- BRENNECKE, D.; DUARTE, B.; PAIVA, F.; CAÇADOR, I.; CANNING-CLODE, J. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [S.l.], v. 178, p. 189–195, 2016.
- BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 148, p. 702–712, 2018.
- CARBERRY, M.; O'CONNOR, W.; PALANISAMI, T. Trophic transfer of microplastics

and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. **Environment International**, [S.l.], v. 115, p. 400–409, 2018.

CINCINELLI, A.; SCOPETANI, C.; CHELAZZI, D.; LOMBARDINI, E.; MARTELLINI, T.; KATSOYIANNIS, A.; FOSSI, M. C.; CORSOLINI, S. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): occurrence, distribution and characterization by FTIR. **Chemosphere**, Florença, v. 175, p. 391-400, 2017.

CHANG, J.; MA, J.; MA, Q.; ZHANG, D.; QIAO, N.; HU, M.; MA, H. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 119, p. 132–140, 2016.

CHEN, A. Here's how much plastic enters the ocean each year. **Science** 8, [S.l.], 2015.

Chen, T.; Zhou, Z.; Han, R.; Meng, R.; Wang, H.; Lu, W. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, [S.l.], v. 134, p. 286–293, 2015.

CÓZAR, A.; SANZ-MARTIN, M.; MARTI, E.; GONZÁLEZ-GORDILLO, J. I.; ÚBEDA, B.; GALVEZ, J. A.; IRIGOIEN, X.; Duarte, C. M. Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. **Plos ONE**. [S.l.], p. 1-12. 2015.

DAVARPANA, E.; GUILHERMINO, L. Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii*. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [S.l.], v. 167, p. 269–275, 2015.

DENG, J.; LIU, Y.; LIU, S.; ZENG, G.; TAN, X.; HUANG, B.; TANG, X.; WANG, S.; HUA, Q.; YAN, Z. Competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. **Journal of Colloid And Interface Science**, [S.l.], v. 506, p. 355–364, 2017.

DOBARADARAN, S.; SCHMIDT, T. C.; NABIPOUR, I.; KHAJEAHMADI, N.; TAJBAKHS, S.; SAEEDI, R.; MOHAMMADI, M. J.; KESHTKAR, M.; KHORSAND, M.; GHASEMI, F. F. Characterization of plastic debris and association of metals with microplastics in coastline sediment along the Persian Gulf. **Waste Management**, Bushehr, v. 78, p. 649–658, 2018.

DLUGOSZ, O.; BANACH, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite. **Journal of Molecular Liquids**, Cracóvia, v. 258, p. 295-309, 2018.

EGBEOCHA, C. O.; MALEK, S.; EMENIKE, C. U.; MILOW, P. Feasting on microplastics: ingestion by and effects on marine organisms. **Aquatic Biology**, Kuala Lumpur, v. 27, p. 93-106, 2018.

EPHOXAL. **Ephoxal technology**. [S.l.: s.n.], Polímeros. Disponível em: <http://ephoxal.com.br/polimeros/>. Acesso em: 20 dez. 2020.

- ESKANDARIAN, L.; ARAMI, M.; PAJOOTAN, E. Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamics. **J. Chem. Eng.**, [S.], v. 59, p. 444–454, 2014.
- FAHRENFELD, N. L.; ARBUCKLE-KEIL, G.; BENI, N. N.; BARTELT-HUNT, S. L. Source tracking microplastics in the freshwater environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.], v.112. p. 248-254, 2018.
- FANG, L.; LI, L.; QU, Z.; XU, H.; XU, J.; YAN, N. A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, [S.], v. 342, p. 617–624, 2018.
- FAZEY, F. M. C.; RYAN, P. G. Biofouling on buoyant marine plastics: An experimental study into the effect of size on surface longevity. **Environmental Pollution**, Cidade do Cabo, v. 210, p. 354-360, 2016.
- FRANÇA, A. M. M. **Adsorção e pré-concentração dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4N.** 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, [S.], v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.
- GALLOWAY, T. S.; COLE, M.; LEWIS, C. Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. **Nature Ecology & Evolution**, Exeter, v. 1, n. 5, p. 1-8, 2017.
- GAO, F.; LI, J.; SUN, C.; ZHANG, L.; JIANG, F.; CAO, W.; ZHENG, L. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, Qingdao, v. 144, p. 61–67, 2019.
- GEYER, R.; JAMBECK, J.R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science advances**, [S.], v. 3, n. 7, e1700782, 2017.
- GODOY, V.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; QUESADA, L.; MARTÍN-LARA, M. A. The potential of microplastics as carriers of metals. **Environmental Pollution**, Granada, v. 255. 113363, 2019.
- GOMES, H. M. A. **Aplicação das técnicas de processamento digital de imagens na caracterização de carvão ativado da biomassa do coco babaçu.** 2019. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em, Pró-reitoria de Pesquisa e Inovação, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Teresina, 2019. Disponível em: http://bia.ifpi.edu.br:8080/jspui/bitstream/prefix/443/1/2019_dis_hmagomes.pdf. Acesso em: 19 set. 2019.
- GONZALEZ, K. R. Toxicologia do níquel. **Revista intertox de toxicologia risco ambiental e sociedade**, [S.], v. 9, n. 2, p. 30-54, 2016.

GUAN, J.; QI, K.; WANG, J.; WANG, W.; WANG, Z.; LU, N.; QU, J. Microplastics as an emerging anthropogenic vector of trace metals in freshwater: Significance of biofilms and comparison with natural substrates. **Water Research**, Changchun, v. 184, p. 28, 2020.

HE, D.; ZENG, L.; ZHANG, G.; GUAN, W.; CAO, Z.; LI, Q.; WU, S. Extraction behavior and mechanism of nickel in chloride solution using a cleaner extractant. **Journal of Cleaner Production**, Changsha, v. 242, p. 118517, 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, pág. 451-465, 1999.

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

HOSSAIN, M. B.; AHMED, A. S. S.; SARKER, M. S. I. Human health risks of Hg, As, Mn, and Cr through consumption of fish, Ticto barb (*Puntius ticto*) from a tropical river, Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 31, p. 31727-31736, 2018.

HU, H.; LI, X.; HUANG, P.; ZHANG, Q.; YUAN, W. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. **Journal of environmental management**, Wuhan, v. 203, p. 1-7, 2017.

HUANG, Y.; WANG, Y.; HUANG, Y.; ZHANG, L.; YE, F.; WANG, J.; SHANG, J.; LIAO, Q. Impact of sediment characteristics on adsorption behavior of typical antibiotics in Lake Taihu, Nanjing. **Science of The Total Environment**, [S.], v. 718, p. 12, 2020.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary toxicology**, Bangalore, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

JAMBECK, J. R. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, [S.], v.347, n. 6223, p. 768–771, 2015.

JANG, D. H.; HOFFMAN, R. S. Heavy metal chelation in neurotoxic exposures. **Neurologic clinics**, Nova York, v. 29, n. 3, p. 607-622, 2011.

JEON, W.; KIM, Y. D.; LEE, K. H. A comparative study on pyrolysis of bundle and fluffy shapes of waste packaging plastics. **Fuel**, Daejeon, v. 283, p. 9, 2021.

JONES, F. A ameaça dos microplásticos. **Pesquisa FAPESP**. São Paulo, jun. de 2019. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/a-ameaca-dos-microplasticos/>. Acesso em: 20 dez. 2020.

KAEWKET, K.; MAENSIRI, S.; NGAMCHUEA, K. Adsorptive stripping voltammetry at microporous carbon: Determination and adsorption characteristics of

environmental contaminants. **Colloid and Interface Science Communications**, Nakhon Ratchasima, v. 38, p. 10, 2020.

KALRA, A. H. P.; HUI, C. W.; MACKEY, H.; ANSARI, T. A.; SALEEM, J.; MCKAY, G. Adsorption of Dyes from Water on to Bamboo-Based Activated Carbon-Error Analysis Method for Accurate Isotherm Parameter Determination. **Journal of Water Science and Engineering**. [S.], v. 1, n. 1, p. 1-11, 2019.

KANHAI, L. D. K.; JOHANSSON, C.; FRIAS, J. P. G. L.; GARDFELDT, K.; THOMPSON, R. C.; O'CONNOR, I. Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: A potential sink for microplastics. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, St. Augustine, v. 145, p. 137-142, mar. 2019.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, [S.], v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, [S.], v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, Pointe-à-Pitre Cedex, v. 109, p. 495-504, 2016.

LAZRAK, C. KABOUCHI, B.; HAMMI, M.; FAMIRI, A.; ZIANI, M. Structural study of maritime pine wood and recycled high-density polyethylene (HDPEr) plastic composite using Infrared-ATR spectroscopy, X-ray diffraction, SEM and contact angle measurements. **Case Studies in Construction Materials**, Rabat, v. 10, p. e00227, 2019.

LEISER, R.; WU, G. M.; NEU, T. R.; WENDT-POTTHOFF, K. Biofouling, metal sorption and aggregation are related to sinking of microplastics in a stratified reservoir. **Water Research**, Magdeburg, v. 176, p.1-9, mar. 2020.

LI, P.; WANG, P.; ZHENG, X.; YU, H.; QIAN, S.; SHUI, M.; LIN, X.; LONG, N.; SHU, J. Enhanced sodium storage property of copper nitrate hydrate by carbon nanotube. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Ningbo, v. 755, p. 92-99, 2015.

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

LIU, G.; ZHU, Z.; YANG, Y.; SUN, Y.; YU, F.; MA, J. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. **Environmental Pollution**, Shanghai, v. 246, p. 26–33, 2019.

LOZI, A. A. **Toxicidade comparada dos metais pesados, arsênio, cádmio, chumbo, cromo e níquel, sobre parâmetros reprodutivos de camundongos**

machos adultos após exposição aguda. 2019. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso do Programa de Pós-graduação em Biologia animal, Departamento de Biologia Animal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2019.

LU, F.; ASTRUC, D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. **Coordination Chemistry Reviews**, Irvine, v. 356, p. 147-164, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>. Acesso em: 09 jul. 2020.

LU, H.; WANG, Y.; WANG, J. Removal and recovery of Ni²⁺ from electroplating rinse water using electrodeionization reversal. **Desalination**, Tianjin, v. 348, p. 74-81, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001191641400335X>. Acesso em: 02 jul. 2020.

LUSHER, A. **Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects.** Marine anthropogenic litter, Springer, p. 245-307, 2015.

MCKAY, G. The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. III. Intraparticle diffusion processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Belfast, Chemical Technology, v. 33, n. 4, p. 196-204, 1983.

MASSOS, A.; TURNER, A. Cadmium, lead and bromine in beached microplastics. **Environmental Pollution**, Plymouth, v. 227, p. 139-145, 2017.

MASURA, J.; BAKER, J.; FOSTER, G.; ARTHUR, C. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. **NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48**, [S.l.], 2015. Disponível em: https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa_microplastics_methods_manual.pdf. Acesso em: 25 nov. 2019.

MELO, D. Q. **Remoção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ utilizando esferas de sílica funcionalizadas com EDTA: Estudo em batelada e coluna.** 2012. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

NAJI, A.; NURI, M.; VETHAAK, A. D. Microplastics contamination in molluscs from the northern part of the Persian Gulf. **Environmental pollution**, Bandar Abbas v. 235, p. 113-120, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014a. 256 p.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2020. 308 p.

NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. Q.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de**

poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014b. 274 p.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J. **Bioadsorção binária de íons prata e cobre em resíduo da extração de alginato de alga *Sargassum filipendula*.** 2019. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

NELMS, S. E.; GALLOWAY, T. S.; GODLEY, B. J.; JARVIS, D. S.; LINDEQUE, P. K. Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. **Environmental Pollution**, Plymouth, v. 238, p. 999-1007, 2018.

NELMS, S. E.; BARNETT, J.; BROWNLOW, A.; DAVISON, N. J.; DEAVILLE, R.; GALLOWAY, T. S.; LINDEQUE, P. K.; SANTILLO, D.; GODLEY, B. J. Microplastics in marine mammals stranded around the British coast: ubiquitous but transitory? **Scientific Reports**, Plymouth, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019.

PARRISH, K.; FAHRENFELD, N. L. Microplastic biofilm in fresh-and wastewater as a function of microparticle type and size class. **Environmental Science: Water Research & Technology**, Piscataway, v. 5, n. 3, p. 495-505, 2019. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/ew/c8ew00712h?casa_token=vglYnUbVKU0AAAAA:jlU4IPAFQMUKlv8ZQC-dU-oX3jDNZLUOhrTKHBFTctQz3zmOCj5evGSXgeajENVAaDO8bXLti-trc4. Acesso em: 15 ago. 2020.

PLASTICSEUROPE, E. P. R. O. **Plastics - the facts 2016.** An analysis of European plastics production, demand and waste data. **Plastics Europe**, [S.l.], 2016. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications>. Acesso em: 15 mai. 2020.

PORTER, A.; LYONS, B. P.; GALLOWAY, T. S.; LEWIS, C. N. Role of marine snows in microplastic fate and bioavailability. **Environmental science & technology**, Washington, v. 52, n. 12, p. 7111-7119, 2018.

QIU, Q.; TAN, Z.; WANG, J.; PENG, J.; LI, M.; ZHAN, Z. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Guangzhou, v. 176, p. 102–109, 2016.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista.** 2006. 269 f. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

RANI, K. S.; SRINIVAS, B.; NAIDU, K. G.; RAMESH, K. V. Removal of copper by adsorption on treated laterite. **Materials Today: Proceedings**, Ongole, v. 5, p. 463-469, 2018.

RAULINO, G. S. C. **BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb 2+ , Cu 2+ , Ni 2+ , Cd 2+ e Zn 2+ EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM SECA DO FEIJÃO (*Phaseolus vulgaris* L.) MODIFICADA: OTIMIZAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO FATORIAL.** 2016. 163 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Área Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

REIS, P. F. **Investigação da capacidade adsortiva de nanopartículas magnéticas híbridas modificadas com L-cisteína na remoção de chumbo de soluções aquosas**. 2020. 74f. Programa de pós-graduação em ciência de materiais, Faculdade UnB – Planaltina, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, Porto, v. 306, p. 1138–1142, 2016.

RODRIGUES, J. P.; DUARTE, A. C.; SANTOS-ECHEANDÍA, J.; ROCHA-SANTOS, T. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Aveiro, v. 111, p. 252–260, 2019.

RYCHLÝ, J.; MATISOVÁ-RYCHLÁ, L.; CSOMOROVÁ, K.; JANIGOVÁ, I.; SCHILLING, M.; LEARNER, T. Non-isothermal thermogravimetry, differential scanning calorimetry and chemiluminescence in degradation of polyethylene, polypropylene, polystyrene and poly (methyl methacrylate). **Polymer degradation and stability**, Bratislava, v. 96, n. 9, p. 1573-1581, 2011.

SAEEDI, M.; LI, L. Y.; GRACE, J. R. Effect of organic matter and selected heavy metals on sorption of acenaphthene, fluorene and fluoranthene onto various clays and clay minerals. **Environmental earth sciences**, Vancouver, v. 77, n. 8, p. 305, 2018.

SANTOS, B. A. **Compósito de zeólita a magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos**. 2019. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SANTOS, M. R. **Avaliação da eficiência dos carvões ativados produzidos a partir da casca da banana nanica (Musa paradisíaca) na bioissorção de íons chumbo em água**. 2020. 65f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em agroquímica, Instituto federal de educação, ciência e tecnologia goiano - campus Rio Verde, Rio Verde, 2020.

SCHIPPER, B. W.; LIN, H.C.; MELONI, M. A.; WANSLEEBEN.; HEIJUNGS, R.; VOET, E. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. **Resources, Conservation and Recycling**, Leiden, v. 132, p. 28-36, 2018.

SFRISO, A. A.; TOMIO, Y.; ROSSO, B.; GAMBARO, A.; SFRISO, A.; CORAMI, F.; RASTELLI, E.; CORINALDESI, C.; MISTRI, M.; MUNARI, C. Microplastic accumulation in benthic invertebrates in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). **Environment International**, Veneza, v. 137, p. 1-8, abr. 2020.

SHEN, M.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y.; TENG, F.; ZHOU, C. Surfactant changes lead adsorption behaviors and mechanisms on microplastics. **Chemical Engineering Journal**, Changsha, v. 405, p. 12, 2020.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, [S.], v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SILVA, N. C. R. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. 2014 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

SILVA, N. C. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 169 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Ciência dos materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.

SQUADRONE, S.; BURIOLI, E.; MONACO, G.; KOYA, M. K.; PREARO, M.; GENNERO, S.; DOMINICI, A.; ABETE, M. C. Human exposure to metals due to consumption of fish from an artificial lake basin close to an active mining area in Katanga (DR Congo). **Science of the Total Environment**, [S.], v. 568, p. 679-684, 2016.

SOUSA, F. W. **ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM EFLUENTE AQUOSO USANDO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE TRATADO**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Civil-saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SULAIMAN, R. N. R.; OTHMAN, N. Synergistic green extraction of nickel ions from electroplating waste via mixtures of chelating and organophosphorus carrier. **Journal of hazardous materials**, Johor Bahru, v. 340, p. 77-84, 2017.

SUSSARELLU, R.; SUQUET, M.; THOMAS, Y.; LAMBERT, C.; FABIUUX, C.; PERNET, M. E. J.; GOIC, N.; QUILLIEN, V.; MINGANT, C.; EPELBOIN, Y.; CORPOREAU, C.; GUYOMARCH, J.; ROBBENS, J.; PAUL-PONT, I.; SOUDANT, P.; HUVET, A. Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Plouzané, v. 113, n. 9, p. 2430–2435, 2016.

THOMPSON, J.M. **Infrared Spectroscopy**. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018. 195 p.

WANG, F.; WONG, C. S.; CHEN, D.; LU, X.; WANG, F.; ZENG, E. Y. Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. **Water Research**, Qingdao, v. 139, p. 208–219, 2018a.

WANG, F.; YANG, W.; CHENG, P.; ZHANG, S.; ZHANG, S.; JIAO, W.; SUN, Y. Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions. **Chemosphere**, Qingdao, v. 235, p. 1073–1080, 2019.

WANG, W.; WANG, J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. *Chemosphere*, [S.l.], 193, 567-573, 2018b.

WANG, Z.; CHEN, M.; ZHANG, L.; WANG, K.; YU, X.; ZHENG, Z.; ZHENG, R. Sorption behaviors of phenanthrene on the microplastics identified in a mariculture farm in Xiangshan Bay, southeastern China. **Science of the Total Environment**, Zhejiang, v. 628–629, p. 1617–1626, 2018c.

WARDROP, P.; SHIMETA, J.; NUGEGODA, D.; MORRISON, P. D.; MIRANDA, A.; TANG, M.; CLARKE, B. O. Chemical Pollutants Sorbed to Ingested Microbeads from Personal Care Products Accumulate in Fish. **Environmental Science and Technology**, Melbourne, v. 50, n. 7, p. 4037–4044, 2016.

YILIMULATI, M.; WANG, L.; MA, X.; YANG, C.; HABIBUL, N. Adsorption of ciprofloxacin to functionalized nano-sized polystyrene plastic: kinetics, thermochemistry and toxicity. **Science of The Total Environment**, Urumqi, p. 8, 2020.

Yu, F.; Yang, C.; Zhu, Z.; Bai, X.; Ma, J. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. **Science of The Total Environment**, Qingdao, v. 694, p. 13, 2019.

ZHAO, B.; WANG, X.; JIN, H.; FENG, H.; SHEN, G.; CAO, Y.; YU, C.; LU, Z.; ZHANG, Q. Spatiotemporal variation and potential risks of seven heavy metals in seawater, sediment, and seafood in Xiangshan Bay, China (2011–2016). **Chemosphere**, [S.l.], v. 212, p. 1163–1171, 2018.

ZHU, Q.; MOGGRIDGE, G. D.; D'AGOSTINO, C. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. **Chemical Engineering Journal**, Cambridge, v. 306, p. 1223-1233, 2016.