

VI - 002 - ANÁLISE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA-B POR DIFERENTES TIPOS DE MICROPLÁSTICOS

Danilo Prado Pires ⁽¹⁾

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Mestre em Saneamento e Ambiente pela Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas (FEC-UNICAMP). Doutorando no Programa da Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria (PPGEC-UFSM).

Elvis Carissimi ⁽²⁾

Engenheiro Civil, mestre e doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS). Docente no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Siara Silvestri ⁽³⁾

Química e mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Nátalie de Paula ⁽⁴⁾

Graduada em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da UFSM. Doutoranda no PPGEC-UFSM.

Rafaela Roberta Morelato ⁽⁵⁾

Graduada em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal da Fronteira Sul-Cerro Largo (UFFS). Mestranda no programa de Pós Graduação em Engenharia Civil na área de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental na Universidade Federal de Santa Maria (PPGEC-UFSM).

Endereço ⁽¹⁾: Av. Roraima, nº 1000 - Centro de Tecnologia - Prédio INPE - sala 2061. Cidade Universitária - Bairro Camobi, Santa Maria – RS. CEP: 97105-900 – Brasil - Tel: (86) 99406-5265 - e-mail: danioprares@gmail.com

RESUMO

O uso dos polímeros pelo mundo moderno vem apresentando um crescimento exponencial devido à comodidade, conveniência e segurança que o material proporciona. Entretanto, esse aumento do uso global e as falhas da gestão do resíduo, torna-o uma fonte potencial de poluição da água, ar e solo. Esses materiais plásticos passam por diferentes processos de degradações através de agentes físicos, químicos ou biológicos, gerando partículas menores conhecidos como os microplásticos (MPs). Pesquisas mais atuais afirmam que os MPs têm a capacidade de adsorver diferentes contaminantes e transportá-los para ecossistemas diversos, liberando esses contaminantes através da dessorção e/ou pela degradação dos plásticos. Nesse contexto, o objetivo do estudo é avaliar o efeito de transporte de contaminantes Rodamina B (RhB), corante esse que ao entrar em contato com o ser humano causam danos à saúde. O estudo foi feito através da capacidade de adsorção do RhB pelos microplásticos polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC). Em paralelo, para obter maior caracterização dos MPs foi feito as análises de difração de raios-X (DRX), a espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o ponto de carga zero (pH_{pcz}). A adsorção de RhB obedeceu ao modelo de pseudo-segunda ordem com uma maior capacidade de absorção por parte do PVC, atingindo 3,663 mg g⁻¹, enquanto o PP obteve 0,190 mg g⁻¹ em soluções de RhB na concentração de 100 mg L⁻¹. O estudo de delineamento do composto central rotacional (DCCR) revelou a influência do pH e determinou a melhor faixa de concentração de microplásticos para se trabalhar. No geral, os resultados revelam que a adsorção foi maior para o PVC do que o PP devido as suas características serem mais favoráveis para a adsorção do corante, como maior área superficial, maior porosidade, maior troca de elétrons, as interações de ligações de hidrogênio e outros.

PALAVRAS-CHAVE: Microplástico, Adsorção, Rodamina B, Transporte de poluentes.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o ser humano utiliza o plástico no seu dia-a-dia, devido à comodidade, versatilidade, conveniência e segurança que o material proporciona (CHAMAS *et al.*, 2020; MILLET *et al.*, 2019). Como consequência dessa atitude, previsões afirmam que até 2050, a produção de plástico irá exceder 1 bilhão de toneladas métricas por ano (GEYER, 2020). Porém, o uso desenfreado nos mais diversos setores da sociedade, em conjunto com as falhas da gestão desse resíduo e o longo tempo de degradação do material fizeram com que o plástico se transformasse em uma fonte de poluição da água, ar e solo (MANZLOOR *et al.*, 2021; RICARDO *et al.*, 2021). Dentre os vários tipos de polímeros, os mais detectados no meio aquático são os Polipropileno (PP); Poliestireno (PS), Polietileno (PE), Policloreto de vinila (PVC) e a Poliamida (PA) (HIDALGO-RUZ *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2018).

Os microplásticos (MPs), partículas plásticas inferiores a 5 mm (ARTHUR *et al.*, 2009), surgem como consequência dessa realidade do material polimérico, na qual sua origem pode ser classificada como primária e secundária (CARBERY *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2020). Os MPs primários são aqueles manufaturados em dimensões abaixo de 5 mm, como por exemplo os *microbeads* de produtos de *skincare* (CARBERY *et al.*, 2018; DERRAIK, 2002). Enquanto que os secundários, são os MPs originados do processo de fragmentação devido alguma forma de degradação, podendo ser químico, físico e/ou biológico (COSTA *et al.*, 2010; MANZLOOR *et al.*, 2021).

A onipresença desses polímeros nos variados meios naturais é intensificada pelo seu transporte eólico e pelo transporte nas mais diversas formas hídricas (rios, águas pluviais, irrigações e efluentes de esgoto) até atingir os oceanos (CHAMAS *et al.*, 2020; COLE *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2022). Nesse cenário, os microplásticos são considerados como um poluente emergente que ameaça o ecossistema, pois interage com os meios bióticos e abióticos (COLE *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2020).

Pesquisas revelam que os polímeros são encontrados nos oceanos e nas costas, tornando-se disponível para uma grande gama da biota marinha, causando efeitos tóxicos em animais marinhos, como por exemplo: ouriços-do-mar, mexilhões, caranguejos e peixes (KANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2017). Ao entrar no ecossistema marinho e conseqüentemente na cadeia alimentar, os microplásticos podem chegar até os humanos, sendo necessário um maior monitoramento e avaliação dos riscos epidemiológicos, ecológicos e de saúde (SMITH *et al.*, 2018). Além disso, os microplásticos tornam-se mais perigosos por ter a capacidade de transportar junto a sua superfície, através da capacidade de adsorção, outros poluentes (GODOY *et al.*, 2019), como por exemplo: fármacos (TORRES *et al.*, 2021), corantes (LIN *et al.*, 2020; YOU *et al.*, 2021), metais (GODOY *et al.*, 2019), inseticidas (WANG, T. *et al.*, 2020) e outros.

A Rodamina B (RhB) é um corante catiônico orgânico, da classe dos xantenos, com alta capacidade de solubilidade em água e bastante utilizado em diversos setores, como na indústria de tintas, têxtil, tingimento de pedras preciosas, de papel, plástico, etc (CARISSIMI *et al.*, 2000; HU *et al.*, 2013). Como consequência dos processos industriais, os corantes podem atingir os corpos hídricos e mesmo em baixas concentrações podem dificultar a penetração da luz solar, retardando a fotossíntese e conseqüentemente atrapalhando o crescimento da biota aquática, além de que para o ser humano pode provocar irritação na pele, nas vias respiratória e nos olhos, como também ser cancerígeno e neurotóxico (GUPTA & SUHAS, 2009; HU *et al.*, 2013).

Portanto, sabendo da realidade dos microplásticos no meio ambiente e que existe uma gama de variedades de polímeros com diferentes composições e características, esse trabalho visa pesquisar os principais mecanismos de transportes do contaminante RhB nos microplásticos selecionados (PP e PVC) através da capacidade de adsorção dos MPs.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados nesse experimento foram o Rodamina B (CI. 45170) da Dinâmica Química Contemporânea LTDA (São Paulo, Brasil) e os *pellets* prístinos de Polipropileno - (C₃H₆)_n (PP) e Policloreto de Vinila - (C₂H₃Cl)_n (PVC) fabricados pela Braskem (São Paulo, Brasil) e doados pela Multicolor (Rio Grande do Sul, Brasil). Todos os reagentes utilizados como adsorventes e adsorvato, além dos reagentes de controle do pH, ácido clorídrico (HCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH) apresentam um grau analítico.

Os materiais poliméricos utilizados são prístinos, ou seja, são aqueles produtos que se encontram na forma de *pellets* e não foram moldados no produto final. A escolha dos materiais poliméricos para o estudo foi baseada em algumas pesquisas, na qual esses materiais são detectados com maior frequência no meio ambiente (LI *et al.*, 2018).

Caracterização

Os plásticos adquiridos foram recebidos em formato de *pellets* de dimensões próximos ao diâmetro médio de 3 mm. No intuito de padronizar a granulometria dos plásticos, eles foram triturados e passaram por diferentes peneiras, como as de mesh 8 (1,0 mm) e 20 (0,5 mm). Em seguida, baseado em Guo & Wang (2019), o material foi lavado com água destilada, secado em estufa e armazenado em vidros com a identificação da granulometria correspondente.

Para uma maior caracterização dos diferentes tipos de plásticos realizou-se as seguintes análises: a difração de raios-X (DRX), a espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o ponto de carga zero (pH_{pcz}).

A técnica do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier utilizada para obter informações sobre os grupos funcionais existentes nos diferentes adsorventes foi realizado com o equipamento da marca Shimadzu de modelo IR Prestige 21. O método utilizado será de transmitância direta com o uso pastilhas de KBr e com o uso dos espectros na faixa de leitura entre 400 e 4500 cm⁻¹. Em relação as análises da difração de raios-X, método que informa a composição elementar dos variados microplásticos, o equipamento utilizado foi da marca Rigaku, modelo Miniflex 300. Para a verificação da cristalinidade dos adsorventes, as condições de análise foram empregadas com uma fonte de energia com 30 kV e 10 mA, uma radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), e o Modo Step com Scan speed de 0,5 s e Scan step de 0,03°, em ângulos de 5 a 100°. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterização morfológica dos microplásticos e para verificar a superfície do material polimérico. O equipamento microscópio eletrônico utilizado foi da marca VEJA-3G, modelo Tescan, acoplado com um detector de elétrons secundários (SE) para obtenção das imagens. Para esta análise as amostras foram recobertas com ouro (processo de metalização via *sputtering*) usando uma corrente de 20 mA por 90 segundos. O ponto de carga zero foi realizado com a metodologia dos 11 pontos (REGALBUTO & ROBLES, 2004) com o pHmetro Starter3100 (OHAUS, Starter3100, USA).

Experimentos de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema de batelada e em triplicata, na qual os materiais adsorventes (MPs) foram colocados em contato com a solução de adsorbato (RhB), baseados em metodologias como Fries & Zarfl (2012), Godoy *et al.* (2019), Li *et al.* (2018) e You *et al.* (2021).

A montagem do experimento ocorreu com a colocação de 1 g dos MPs prístinos (concentração de 10 g.L⁻¹) em contato com 100 mL da solução de Rodamina B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃) em diferentes concentrações (5, 50 e 100 mg L⁻¹), dentro de frascos Erlenmeyers de vidro (150 mL). Durante as bateladas, algumas características do meio foram fixadas, como: o pH inicial das soluções foi alterado para 8,1, próximo ao pH de ambientes marinhos (ESPINEL-VELASCO *et al.*, 2021), com ajuda das soluções de NaOH e HCl (em 0,1 mol) e medido através de um medidor de pH (Thermo Scientific Orion A221); o agitador (marca QUIMIS) utilizado foi configurado para rotação de 150 rpm e manteve a temperatura constante em 25°C; Nos tempos de contato pré-estabelecidos (1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 e 600 min) foram coletadas alíquotas com ajuda de pipetas e ponteiros, que em seguida foram transferidas para tubos de ensaios. Esses tubos foram levados para centrífuga (Baby® I 206-BL da marca Fanem), com o propósito de separar os MPs da parte líquida da solução, e em seguida o líquido foi transferido para cubetas e lido no espectrofotômetro (UV-1800 Spectrophotometer da marca Rayleigh), pois as experiências de adsorção foram realizadas através da avaliação da remoção de cor.

Após fazer a mudança dos valores de absorvância para concentração, foi utilizado as Equações 01 e 02 para calcular a capacidade de adsorção do adsorbente e a capacidade de remoção do adsorbato:

$$q_e = V \cdot (C_0 - C_e) / m \quad (\text{Eq. 01})$$

$$e = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), o V é o volume da solução (mL), o C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}), o C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}), o m é a massa do adsorvente (g) e o ρ é a capacidade de remoção (%).

Metodologia de Superfície de Resposta:

Para melhor avaliar o efeito do pH versus dosagem foi aplicado o a metodologia do delineamento do composto central rotacional (DCCR) para cada amostra de microplástico. Essa metodologia é importante pela geração de um modelo matemático e uma superfície de resposta (SR) que representa o comportamento do processo de adsorção para diferentes variáveis elencadas (KEANE, 2003).

O planejamento experimental do pH x Concentração dos MPs teve a primeira variável independente entre 4-10, enquanto a concentração dos microplásticos variou entre 1-10 g L^{-1} . Os ajustes do pH foram realizados com auxílio do pHmetro e os reagentes de controle de pH, enquanto a concentração dos microplásticos foi feito com o uso de uma balança. Os parâmetros foram fixos iguais dos ensaios de cinética e isotermas, porém a concentração de RhB foi de 10 mg L^{-1} . A Tabela 01 apresenta os 11 ensaios com os valores codificados e os valores reais entre parênteses.

Tabela 1: Intervalos do experimento e nível das variáveis independentes.

Variáveis Independentes	Intervalo e nível (codificado)				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração de MP (g L^{-1})	1,0	2,3	5,5	8,7	10,0
pH	4,0	4,9	7,0	9,1	10,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os microplásticos prístinos de PP e PVC foram caracterizados utilizando: a difração de raios-X para analisar os efeitos da cristalinidade; a espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier para identificar os grupos funcionais; e a microscopia eletrônica de varredura para avaliar a superfície morfológica e as microestruturas.

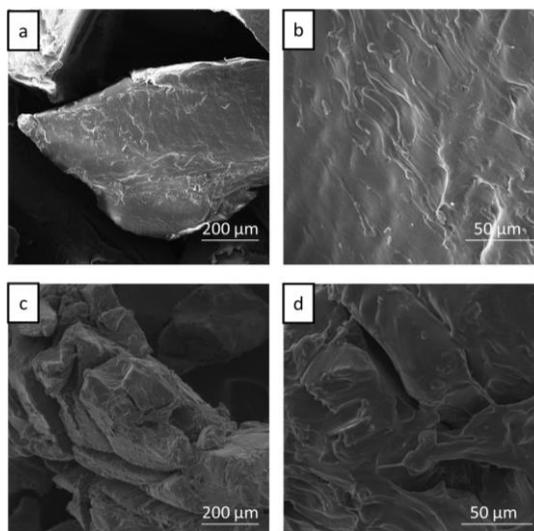


Figura 01. Imagens através do MEV dos MPs prístinos PP (a, b) e PVC (c, d).

A MEV dos adsorventes está representada da Figura 01 e foi utilizada com o intuito de verificar as rachaduras, rugas e poros na superfície dos diferentes tipos de microplásticos selecionados, revelando com maior detalhamento as superfícies dos microplásticos PP e PVC prístinos. A morfologia da superfície da partícula PP representado na figura pelas imagens Figura 01 (a) e Figura 01 (b), com escala da imagem de 200 μm e 50 μm respectivamente, indicam uma camada mais lisa. Enquanto as imagens c e d revelam a superfície do PVC com rachaduras, irregularidades e poros, possibilitando a penetração do líquido da solução. Segundo os estudos de

outros autores, quando aparece trincas na superfície do microplástico isso está relacionado a um aumento na área superficial, logo a capacidade de adsorção dos poluentes também aumenta (GODOY *et al.*, 2019).

A Figura 02 (a) revela a comparação da análise de DRX dos dois MPs escolhidos no trabalho, revelando como os arranjos cristalinos dos átomos desses polímeros se diferem. Como o método consiste em atingir o objeto com feixes de raios-x para saber como a rede cristalina dos materiais reage, logo estruturas de mesma composição, mas com arranjos diferentes, podem apresentar resultados distintos Godoy *et al.* (2019) e Li *et al.* (2018). Enquanto, a Figura 02 (b) demonstra as análises através do FTIR que revela as frequências específicas de vibração de ambos os MPs, na qual pelas respostas ópticas é possível determinar os grupos funcionais de superfície das estruturas dos MPs (FAN *et al.*, 2021; LIU, G. *et al.*, 2019).

As análises de DRX trazem indicações do grau de cristalinidade dos MPs. Dentre os fatores que afetam no comportamento de sorção, pode-se incluir os fatores externos relacionados a complexidade ambiental (por exemplo, salinidade e pH), como também as características do poluente e do adsorvente, sendo a cristalinidade um fator importante (LIU, G. *et al.*, 2019). Segundo Li *et al.* (2018) e Liu, M. *et al.* (2018), os polímeros que apresentam os espectros de DRX com picos altos indicam um alto grau de cristalino, além de indicar também menores capacidades de adsorção. Uma característica presente nos polímeros com maior o grau de cristalinidade é de serem mais opacos, enquanto que os polímeros transparentes (amorfo) possuem baixa cristalinidade. Isso é perceptível quando ocorre o pico de difração na faixa 2θ de 10-30°, podendo-se concluir que PP>PVC em relação ao grau de cristalinidade.

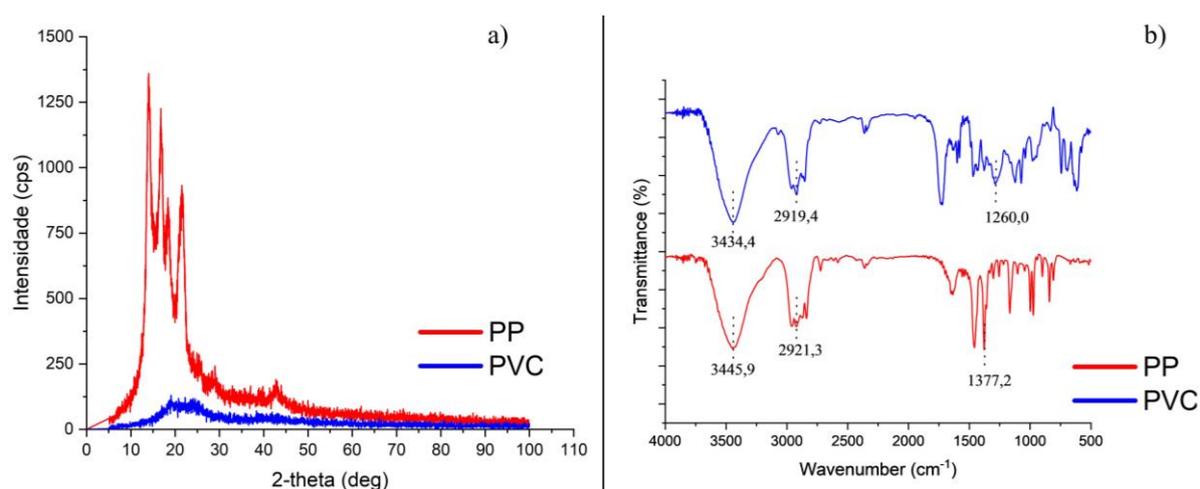


Figura 02. Análises de DRX (a) e FTIR (b) para os PP e PVC prístinos.

A Figura 02 (b) mostra os espectros dos microplásticos PP e PVC. Segundo Godoy *et al.* (2019), todos os tipos de plásticos apresentam comumente numerosos alongamentos C-H, porém existe características próprias de cada, como anéis aromáticos nos plásticos Politereftalato de etileno (PET) e Poliestireno (PS), esticamentos CH₃ nos Polipropilenos (PP), grupos tereftalato no PET, peróxidos no Polietileno (PE) e a presença de Cl no PVC. Na Fig. 02b, pode-se observar os picos próximo de 3500 cm⁻¹ relacionados as porções C-H e as ligações de hidrogênio presentes entre as moléculas tanto no PVC quanto no PP (LIU, G. *et al.*, 2019). O comprimento de onda no valor próximo de 2900 cm⁻¹ está relacionado as ligações de C-H para o PVC e C-H₂ e C-H₃ para o PP, devido a estrutura dos polímeros, como foi observado por Godoy *et al.* (2019). Em relação a banda de 1251 cm⁻¹ para o PVC está relacionado a deformação angular Cl-C-H, enquanto que o comprimento de onda de 1377 cm⁻¹ para o PP é de deformações do e C-H₃ (DE SOUZA *et al.*, 2009).

A capacidade de adsorção entre os poluentes e os MPs depende das interações intermoleculares entre eles, com destaque para as interações de van der Waals, as interações de ligações de hidrogênio e a formação de cavidades (KARAPANAGIOTI & WERNER, 2018). Logo, a capacidade de adsorção entre microplásticos e RhB é considerado um efeito físico, relacionado com as interações entre as diferentes estruturas químicas dos variados tipos de MPs e as interações com os poluentes presentes no meio aquático.

As cinéticas de adsorção do corante Rodamina B nos microplásticos prístinos de polipropileno e policloreto de vinila ao longo do tempo foram representadas na Figura 03. Essa figura foi construída através da coleta de amostras da solução do RhB (em diferentes concentrações 5, 50 e 100 mg L⁻¹) durante o intervalo de 600 minutos (em 10 pontos diferentes), que foram levadas para o espectrofotômetro e com auxílio da Equação 01 foram calculados a capacidade de adsorção do PVC e do PP.

A adsorção dos poluentes distintos, em geral, aumenta com o passar do tempo de contato com os MPs até atingir o equilíbrio (GODOY *et al.*, 2019). A Figura 03 demonstra como 600 min foi necessário para o PVC atingir o equilíbrio da adsorção do Rodamina B, enquanto para o PVC, seria preciso mais algum tempo para atingir o equilíbrio. Além disso, ainda existe a possibilidade de depois de um certo tempo, o poluente adsorvido ser desorvido lentamente. Diferentes meios foram testados por You *et al.* (2021), simulando água doce simulada, o fluido do trato digestivo simulado de alguns organismos aquosos e o fluido intestinal simulado de animais de sangue quente (apresentando a melhor eficiência de desorção).

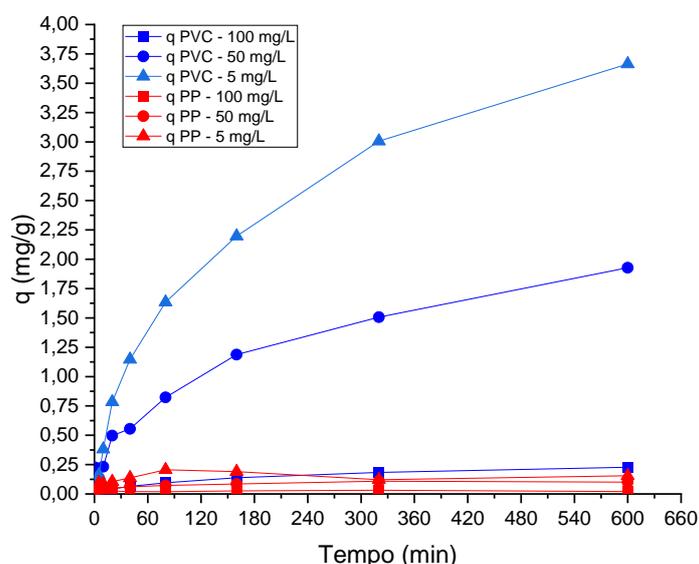


Figura 03. Gráfico de capacidade de adsorção do RhB x efeito do tempo para os PP e PVC prístinos.

A explicação para esses diferentes comportamentos está relacionada ao fato de que os MPs e poluentes se relacionam por diferentes forças e fatores, como: a interação hidrofóbica, cor, idade do plástico, pH, densidade, luminosidade do meio, calor, toxicidade dos adsorvatos e outros fatores (BANERJEE & SHELVER, 2021; RODRIGUES *et al.*, 2019). O comportamento de sorção de contaminantes em condições padrão, sem a influência de quaisquer fatores ambientais, não conseguem reproduzir a realidade, sendo necessário sempre mais e mais investigações (LARA *et al.*, 2021).

O comportamento da cinética de adsorção de RhB nos microplásticos PVC e PP, na qual o policloreto de vinila em solução de 100 mg L⁻¹ chegou ao maior valor de adsorção (3,663 mg g⁻¹), enquanto que o polipropileno, na mesma solução, apresentou o valor de 0,190 mg g⁻¹. Dessa forma, pode-se afirmar que na ordem da capacidade de adsorção dos MPs do trabalho ficou: PVC > PP, sendo que esse comportamento de adsorção está relacionado as diferentes características do polímero, não podendo elencar somente um fator como responsável (GODOY *et al.*, 2019). Outros trabalhos também obtiveram uma maior capacidade de adsorção de diferentes poluentes orgânicos persistentes em PVC prístino quando comparado com outros microplásticos (LIU, G. *et al.*, 2019; WANG & SHIH, 2015).

Para entender melhor o processo entre os adsorventes (PP e PVC) e adsorvato (RhB) é necessário fazer os estudos cinéticos da operação, com a aplicação de diferentes modelos cinéticos. Os vários modelos aplicados foram criados com o intuito de examinar os mecanismos do processo de adsorção, como a transferência de massa, controle de difusão e a reação química. A Tab. 2 apresenta os resultados dos modelos utilizados com mais frequência, que são os de Pseudo-primeira ordem (PPO) e de Pseudo-segunda ordem (PSO).

Os modelos cinéticos de PPO e PSO são aplicados em paralelo com o objetivo de se ter uma comparação do melhor ajuste de dados (MENDES, 2016). A equação de pseudo-primeira ordem foi proposta por

Lagergren (1898) e descreve o fenômeno de adsorção em superfícies sólidas no sistema sólido/líquido, porém para Shek *et al.* (2009), a equação é mais assertiva nos primeiros estágios do processo de adsorção, já que com a diminuição da concentração do adsorbato na solução e a redução de sítios livres na superfície do adsorvente, o modelo fica menos aplicável. A equação de pseudo-segunda ordem, proposta por Blanchard, Maunaye e Martin (1984), é utilizada para entender o comportamento do adsorvente e adsorbato ao longo do processo de adsorção, pois segundo You *et al.* (2021), os resultados do modelo de PSO significam que a adsorção dos poluentes pelos MPs foi realizada em diferentes locais de ligação na superfície do polímero, com uma forte tendência de troca de elétrons entre os agentes.

MPs	C ₀ (mg L ⁻¹)	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
		K ₁ (h ⁻¹)	R ²	K ₂ (h ⁻¹)	R ²
PVC	5	0,007	0,979	0,271	0,989
	50	0,008	0,953	2,181	0,970
	100	0,008	0,981	4,274	0,992
PP	5	2,944	0,784	0,025	0,782
	50	0,063	0,701	0,093	0,809
	100	0,095	0,799	0,166	0,826

Tabela 02. Modelos cinéticos da adsorção de RhB em diferentes concentrações nos MPs prístinos.

A Tabela 02 revela as modelagens cinéticas com o uso dos ajustes PPO e PSO, comumente os mais utilizados (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Através da tabela consegue-se enxergar o coeficiente de determinação (R²) e os coeficientes de cada modelo cinético (k₁ e k₂) para ambos os microplásticos nas diferentes concentrações. Os modelos PPO e PSO apresentam os resultados dos ajustes dos dados de cinética de adsorção não linearizados de RhB para os distintos microplásticos.

O coeficiente de determinação foi responsável por fazer a compatibilidade dos dados experimentais e os valores preditos pelo modelo. Tanto o PVC quanto o PP obtiverem um coeficiente de determinação (R²) maior para o modelo de Pseudo-segunda ordem, mesmo comportamento observado por (YOU *et al.*, 2021) Wang *et al.* (2018) e You *et al.* (2021). Para o modelo PPO, os valores de K₁ do PP foram maiores que os dos microplásticos PVC, indicando que o corante foi adsorvido e atingiu o equilíbrio antes dos microplásticos de PVC. Logo, pode-se afirmar que a adsorção do corante Rodamina B pelos microplásticos PP e PVC ocorreu por troca de elétrons em diferentes pontos da superfície do polímero.

Com o intuito de otimizar e entender melhor como as variáveis influenciam nos experimentos foram escolhidas duas variáveis independentes, como o pH e a concentração de microplástico nas amostras (Figura 04). Dessa maneira, o DCCR otimiza os estudos com a redução de tempo, custo e repetições, além de criar um modelo matemático e superfícies de resposta, permitindo analisar todas as variáveis ao mesmo tempo.

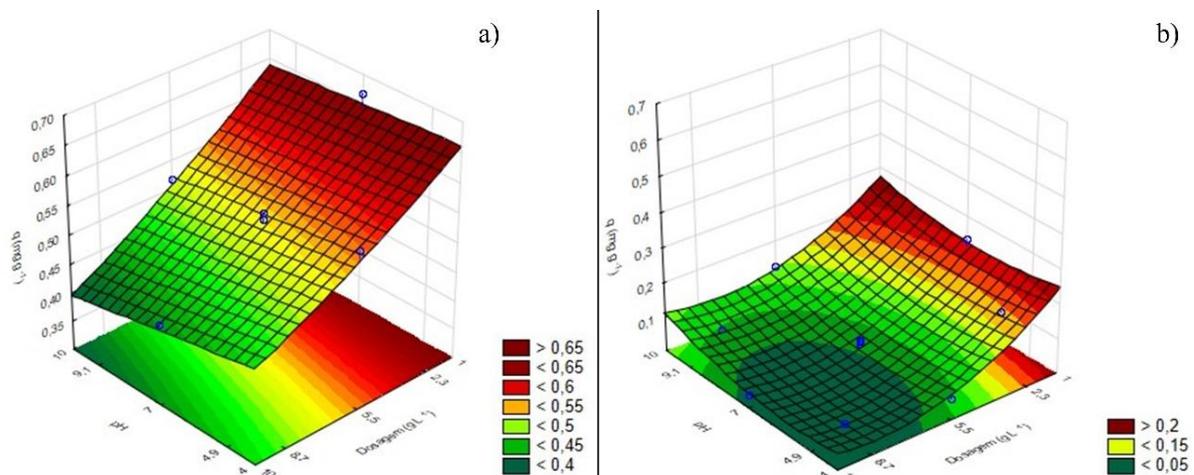


Figura 04. Superfície de resposta para o pH e a concentração de MPs (g L⁻¹) de PVC (a) e PP (b).

A Figura 04 revela o estudo de DCCR com a criação de uma superfície de resposta para ambos os microplásticos com duas variáveis independentes (pH e a dosagem de MP). A significância estatística dos modelos fabricados foi avaliada pela ANOVA, na qual, o modelo F-valor de 21,79 para o PVC e 83,24 para o PP com um baixo valor de probabilidade, provando que os modelos são significativos. Os valores do coeficiente de determinação foram de 0,9943 para o PVC e de 0,9881 para o PP, aproximando-se de 1, significando que os valores observados e valores preditos foram próximos entre si.

Como relatado em outros trabalhos, o pH da solução inicial foi um fator importante, refletindo na capacidade de adsorção do PVC e PP (LIN *et al.*, 2020). Pode-se notar na Fig. 04a que para o pH entre 4,9-4,0 e uma dosagem mínima (1g L^{-1}), o PVC obteve maior capacidade de adsorção. Enquanto para o PP, na faixa de pH entre 10-9,1 e concentração de MPs mínima, ocorreu os maiores valores de adsorção. Esse comportamento foi observado por Lin *et al.* (2020), na qual com o aumento da quantidade de *nylon* notou-se uma menor adsorção do corante verde malaquita.

O comportamento do pH pode ser explicado pelo método do pH_{PZC} , na qual o valor do ponto de carga zero do PVC ficou em torno de 6,4, enquanto o do PP ficou próximo de 4,3. Segundo Sousa *et al.* (2021), a adsorção é influenciada pois quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} do adsorvente, isso influencia a adsorção do cátion, enquanto a adsorção dos ânions é favorecido quando o pH da solução fica abaixo do pH_{PCZ} . Logo, como o pH da solução do experimento estabelecido foi de 8,1 e o corante RhB é corante catiônico, a situação favoreceu os dois polímeros. E o mesmo também pode ser visto no comportamento da capacidade de adsorção na variação do pH na Figura 04.

CONCLUSÕES

Nesse estudo o comportamento de adsorção do RhB em dois tipos de microplásticos foram observados e investigados. A adsorção do corante Rodamina B nos MPs de policloreto de vinila e no polipropileno foram investigados com o intuito de entender a capacidade de transporte desse corante por parte dos polímeros. Os resultados revelaram que o PVC apresentou maior capacidade de adsorção do corante em questão. Esse comportamento foi previsto nos estudos primários do DCCR, na qual a superfície de resposta apresentou altos valores de adsorção para o PVC quando comparado com o PP, para pequenas concentrações de MPs, variando ao longo das faixas de pH. O policloreto de vinila teve alta afinidade com o RhB devido as ligações de hidrogênio, interação hidrofóbica, além de ambos (adsorvente e adsorbente) terem em sua composição a presença da molécula de Cloro (Cl).

O processo de adsorção melhor para o PVC se confirmou na modelagem de PSO, na qual confirma que a adsorção do corante ocorreu nos MPs devido as diferentes locais de ligação na superfície do polímero. Essa maior capacidade também foi confirmada devido a maior área superficial do policloreto de vinila. As capacidades máximas de adsorção pelos MPs em soluções de RhB em 100 mg L^{-1} foram maiores em microplásticos de PVC ($3,663\text{ mg g}^{-1}$) do que o PP ($0,190\text{ mg g}^{-1}$).

Sabe-se que as características do polímero que influenciam as propriedades de adsorção são várias e os resultados não podem ser associados a um único fator. Com isso, os estudos futuros devem focar em experimentos que investigam a relação do corante com outros tipos de microplásticos, além de testar em MPs envelhecidos que passaram por algum tipo de processo de degradação. Outro ponto crucial seria estudar o processo contrário de adsorção, conhecido como dessorção, para entender como se dá a liberação dos poluentes da superfície do plástico ao longo do seu trajeto nos diferentes meios naturais.

1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARTHUR, Courtney; BAKER, Joel; BAMFORD, Holly. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. **Group**, [s. l.], n. January, p. 530, 2009.
- BANERJEE, Amrita; SHELVER, Weilin L. Micro- and nanoplastic induced cellular toxicity in mammals: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 755, p. 142518, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142518>
- CARBERRY, Maddison; O'CONNOR, Wayne; PALANISAMI, Thavamani. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health.

- Environment International**, [s. l.], v. 115, n. March, p. 400–409, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.007>
5. CARISSIMI, E. *et al.* Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. *In: DEVELOPMENTS IN MINERAL PROCESSING*. [S. l.: s. n.], 2000. v. 13, p. C12b-9-C12b-13. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(00\)80100-3](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(00)80100-3)
 6. CHAMAS, Ali *et al.* Degradation Rates of Plastics in the Environment. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 3494–3511, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
 7. COLE, Matthew *et al.* Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
 8. COSTA, Monica F. *et al.* On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: A snapshot of a Brazilian beach. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 168, n. 1–4, p. 299–304, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1113-4>
 9. DE SOUZA, Michele Lemos *et al.* Application of infrared and raman techniques in the identification and quantification of plasticizers in commercial films of PVC. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 1452–1456, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000600017>
 10. DERRAIK, José G.B. The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 842–852, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)
 11. ESPINEL-VELASCO, Nadjeda *et al.* Reduced seawater pH alters marine biofilms with impacts for marine polychaete larval settlement. **Marine Environmental Research**, [s. l.], v. 167, n. February, p. 105291, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2021.105291>
 12. FAN, Chihhao *et al.* Microplastic constituent identification from admixtures by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy: The use of polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and nylon (NY) as the model constituent. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 23, p. 101798, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101798>
 13. FRIES, Elke; ZARFL, Christiane. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 1296–1304, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0655-5>
 14. GEYER, Roland. **Production, use, and fate of synthetic polymers**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00002-5>
 15. GODOY, V. *et al.* The potential of microplastics as carriers of metals. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 255, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>
 16. GUO, Xuan; WANG, Jianlong. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 149, n. July, p. 110511, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>
 17. GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
 18. HIDALGO-RUZ, Valeria *et al.* Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 3060–3075, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es2031505>
 19. HU, Longxing *et al.* Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 134–135, p. 7–18, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.028>
 20. KANG, Jian *et al.* Degradation of Cosmetic Microplastics via Functionalized Carbon Nanosprings. **Matter**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 745–758, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.06.004>
 21. KARAPANAGIOTI, Hrisi K.; WERNER, David. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds to Plastics in the Marine Environment: Sorption and Desorption Kinetics. **Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment**, [s. l.], p. 205–219, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-2018_256
 22. KEANE, A. J. Wing optimization using design of experiment, response surface, and data fusion methods. **Journal of Aircraft**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 741–750, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2514/2.3153>
 23. LARA, Larissa Zacher *et al.* Sorption of endocrine disrupting compounds onto polyamide microplastics under different environmental conditions: Behaviour and mechanism. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 796, p. 148983, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148983>

24. LI, Jia; ZHANG, Kaina; ZHANG, Hua. Adsorption of antibiotics on microplastics. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 237, p. 460–467, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
25. LIN, Lujian *et al.* Adsorption of malachite green from aqueous solution by nylon microplastics: Reaction mechanism and the optimum conditions by response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 140, p. 339–347, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.019>
26. LIU, Guangzhou *et al.* Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 246, p. 26–33, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>
27. LIU, Mengting *et al.* Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 242, p. 855–862, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.051>
28. MANZOOR, Shaista *et al.* Plastic Material Degradation and Formation of Microplastic in the Environment: A Review. **Environmental Pollution** 274, [s. l.], v. 4, n. xxxx, p. 0–3, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.379>
29. MENDES, Elton. Modelagem Cinética Da Adsorção De Íons De Zinco Por Micropartículas De Vidro Ricas Em Sódio No Desenvolvimento De Aluminossilicatos Antimicrobianos Atóxicos. [s. l.], 2016.
30. MILLET, Hervé *et al.* The Nature of Plastics and Their Societal Usage. **Issues in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 2019-Janua, n. 47, p. 1–20, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/9781788013314-00001>
31. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **ADSORÇÃO Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª Edição. Fortaleza: [s. n.], 2020.
32. REGALBUTO, John R; ROBLES, Jaime O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois, Chicago**, [s. l.], p. 13, 2004.
33. RICARDO, Ivo A. *et al.* A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 424, n. April, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130282>
34. RODRIGUES, Joana Patrício *et al.* Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 111, p. 252–260, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.038>
35. SHEK, Tsz Him *et al.* Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 146, n. 1, p. 63–70, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.019>
36. SMITH, Madeleine *et al.* Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health. **Current environmental health reports**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 375–386, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>
37. SOUSA, Kalil Z. R. de; , EMERSON H. DE FARIA, LIZIANE MARÇALA , KATIA J. CIUFFIA , EMILIANE G. RICCIA , LUCAS A. ROCHAA , EDUARDO J. NASSARA,* , JORGE V. L. SILVAB, Marcelo F. Oliveirab e Izaque A. Maiab. INCORPORAÇÃO DE RODAMINA B EM MEMBRANA DE POLIAMIDA PELO MÉTODO DA ADSORÇÃO. **Química Nova**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 154–160, 2021. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170670>
38. TORRES, Fernando G. *et al.* Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 757, p. 143875, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143875>
39. WANG, Fei; SHIH, Kai Min; LI, Xiao Yan. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. **Chemosphere**, [s. l.], v. 119, p. 841–847, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.047>
40. WANG, Ting *et al.* Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films. **Chemosphere**, [s. l.], v. 244, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125491>
41. WANG, Zheng *et al.* Sorption behaviors of phenanthrene on the microplastics identified in a mariculture farm in Xiangshan Bay, southeastern China. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 628–629, p. 1617–1626, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.146>
42. YE, Yongkai; YU, Keqiang; ZHAO, Yanru. The development and application of advanced analytical methods in microplastics contamination detection: A critical review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 818, p. 151851, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151851>
43. YOU, Huimin *et al.* Adsorption–desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 167, n. March, p. 112287,



2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112287>
44. ZHANG, Cai *et al.* Toxic effects of microplastic on marine microalgae *Skeletonema costatum*: Interactions between microplastic and algae. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 220, p. 1282–1288, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.005>