

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Amanda Hilgert Fernandes

**ANÁLISE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM
MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA**

Santa Maria, RS
2023

Amanda Hilgert Fernandes

**ANÁLISE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM
MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Engenheira Sanitarista e Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Santa Maria, RS
2023

Amanda Hilgert Fernandes

**ANÁLISE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM
MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Engenheira Sanitarista e Ambiental**.

Aprovado em 18 de julho de 2023

Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Danilo Prado Pires, M.Sc. (UFSM)

Delmira Beatriz Wolff, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

Durante a jornada de graduação encontramos pessoas incríveis que nos ajudam e compartilham de uma parte de suas vidas, de seus conhecimentos e suas experiências. Essa relação de troca, parceria e amizade se torna fundamental para transformar esse período em algo mais do que apenas aquisição de conhecimentos acadêmicos. Diante disso, agradeço a todos que estiveram e aos que permaneceram ao meu lado durante esses anos, a todos que de alguma forma somaram algo.

Primeiramente agradeço à minha mãe Andrea e avó Therezinha que mesmo com a distância e os percalços me deram suporte e me incentivaram a persistir, acreditando em mim quando nem eu mais acreditava. Meu namorado André que dispôs de paciência nos períodos turbulentos e segurou as pontas quando necessário e à minha sogra Naira pelo amparo. Agradeço ao meu cachorro Johnny e aos meus gatos que mesmo sem entenderem, me deram suporte emocional e foram a minha terapia gratuita e diária. Vocês certamente foram a minha base de apoio maior.

Muito obrigada às minhas colegas Renata e Rafaela que se tornaram amigas, confidentes e por vezes fizeram o papel de professoras. Me ajudaram a percorrer esse caminho com mais confiança, alegria e tranquilidade compartilhando momentos que jamais serão esquecidos. Agradeço a todos os professores que são peças fundamentais nesse processo de aprendizado e de crescimento pessoal, nos fazendo compreender muito além dos conteúdos e nos inspirando a cada passo dessa jornada. Um abraço especial ao meu orientador, professor Elvis que foi luz nesse caminho e proporcionou oportunidades únicas, juntamente com o doutorando Danilo que me apresentou e possibilitou este estudo.

Obrigada também a todos os colegas que compartilharam tempo, risadas e inclusive apreensões. À Universidade Federal de Santa Maria pela estrutura e oportunidade de conhecer este mundo à parte. Ao meu orientador de estágio, professor João Francisco e ao supervisor Michael que me oportunizaram uma nova carga de aprendizados. Aos servidores da UFSM sempre gentis e acolhedores.

Gratidão à Deus pela vida, pelas oportunidades e pelas experiências neste plano.

RESUMO

ANÁLISE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM MICROPLÁSTICOS DE POLIAMIDA

AUTORA: Amanda Hilgert Fernandes
ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Os termoplásticos são materiais amplamente utilizados para inúmeras funções na sociedade atual, sendo que as suas propriedades possibilitaram suprir diversas demandas, tornando a sua fabricação necessária. Porém a alta produção associada ao descarte irregular destes materiais provocaram grande preocupação mundial, visto que eles são desenvolvidos com aditivos que aumentam a sua resistência, ao mesmo passo em que sofrem degradações ao longo do tempo, que reduzem o seu tamanho e podem alterar as suas propriedades. Quando descartados no ambiente, os termoplásticos são expostos a diferentes fatores que provocam a sua degradação, transformando-os em microplásticos e facilitando a sua disseminação para os mais distantes locais e diferentes biotas, o que resultou na onipresença dos microplásticos em nosso planeta. Associado a isso, implica-se a capacidade de adsorção dos microplásticos que possibilita que eles carreguem diferentes compostos na sua interface, com ênfase nos compostos tóxicos e poluentes. Um poluente emergente que se destaca é o corante, por ser muito utilizado em diversos setores industriais e ser comumente despejado em seus efluentes. Quando em ambientes aquáticos, os corantes podem causar toxicidade aos organismos e a eutrofização das águas, reduzindo o oxigênio dissolvido e a passagem da luz, além de apresentarem potencial carcinogênico. Dessa forma, este trabalho de conclusão de curso objetivou analisar a capacidade de adsorção de corantes alimentícios em contato com microplásticos de Poliamida para avaliar a capacidade de transporte que estes MPs podem apresentar. A metodologia experimental foi baseada na literatura, sendo realizadas análises de DRX, FTIR e MEV, além de ensaios para a elaboração da cinética de adsorção que possibilitaram encontrar o modelo mais adequado para a reação ocorrida, comparando os resultados entre os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Verificou-se que os microplásticos de PA demonstraram maior capacidade adsortiva para o corante Ponceau, quando comparado com o Tartrazina, indicando uma ligação mais forte entre estes e um período de aproximadamente 2880 minutos de contato agitado para iniciar o equilíbrio, dependente da quantidade de microplástico utilizada. Foi verificado também que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se mostrou mais adequado para a reação ocorrida.

Palavras-chave: Adsorção. Microplásticos. Corantes. Poluentes. Contaminação.

ABSTRACT

ANALYSIS OF THE ADSORPTION CAPACITY OF DYES IN POLYAMIDE MICROPLASTICS

AUTHOR: Amanda Hilgert Fernandes

ADVISOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Thermoplastics are widely used materials for numerous functions today, and their properties have made it possible to meet various demands, making their manufacture necessary. However, the high production associated with the irregular disposal of these materials caused great worldwide concern since they are developed using additives that increase their resistance while suffering degradation over time, reducing their size and can change their properties. Thermoplastics discarded into the environment are susceptible to different factors that cause their degradation, transforming them into microplastics and facilitating their dissemination to the farthest places and different biotas what results in the omnipresence of microplastics on our planet. Associated with this, it implies the adsorption capacity of microplastics that allows them to carry different compounds at their interface, with an emphasis on toxic and polluting compounds. An emerging pollutant that stands out is dye because it is widely used in several industrial sectors and is commonly dumped in their effluents. When in an aquatic environment, dyes can cause toxicity to organisms and eutrophication of waters, reducing dissolved oxygen and the passage of light, in addition to their potential carcinogenic effects. Thus, the purpose of this final undergraduation project aimed to analyze the adsorption capacity of food dyes in contact with Polyamide microplastics to evaluate the transport potential that these MPs may exhibit. The experimental methodology was based on the literature, being analyzed by XRD, FTIR and SEM, in addition to tests for the elaboration of the adsorption kinetics that made it possible to find the most adequate model for the reaction that occurred. The results were compared among the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models. It was found that PA microplastics demonstrated a higher adsorptive capacity for the Ponceau dye, when compared to Tartrazine, indicating a stronger interaction between them and an approximate contact time of 2880 minutes under agitation to reach equilibrium, depending on the amount of microplastic used. It was also observed that the pseudo-second-order kinetic model was more appropriate for the reaction that occurred.

Keywords: Adsorption. Microplastics. Dyes. Pollutants. Contamination.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Dimensões para cada classificação dos plásticos, com base em diferentes autores.	15
Figura 2 – Fontes de contaminação de microplásticos em águas doces.....	16
Figura 3 – Estrutura molecular do corante Ponceau 4R.....	23
Figura 4 – Estrutura molecular do corante Tartrazina.....	24
Figura 5 – Curva de absorvância do corante Ponceau.....	27
Figura 6 – Curva de calibração do corante Ponceau.....	27
Figura 7 – Curva de absorvância do corante Tartrazina.....	28
Figura 8 – Curva de calibração do corante Tartrazina.....	28
Figura 9 – Fluxograma descritivo da metodologia utilizada para a realização dos experimentos de adsorção.....	32
Figura 10 – Análise de Difração de Raios-X (DXR).....	34
Figura 11 – Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	35
Figura 12 – Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
Figura 13 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 10 mg/L do corante Ponceau ao longo do tempo analisado.....	37
Figura 14 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Ponceau ao longo do tempo analisado.....	37
Figura 15 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 100 mg/L do corante Ponceau ao longo do tempo analisado.....	38
Figura 16 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 10 mg/L do corante Tartrazina ao longo do tempo analisado.....	39
Figura 17 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Tartrazina ao longo do tempo analisado.....	40
Figura 18 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 100 mg/L do corante Tartrazina ao longo do tempo analisado.....	40
Figura 19 – Curvas da eficiência e da capacidade de adsorção para a concentração de 2 g/L de microplástico de PA.....	42
Figura 20 – Curvas da eficiência e da capacidade de adsorção para a concentração de 4 g/L de microplástico de PA.....	43
Figura 21 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren para a concentração de 2 g/L de PA.....	45
Figura 22 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren para a concentração de 4 g/L de PA.....	45
Figura 23 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay para a concentração de 2 g/L de PA.....	46
Figura 24 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay para a concentração de 4 g/L de PA.....	46
Figura 25 - Curva cinética obtida da equação intraparticular de Weber e Morris para a concentração de 2 g/L de PA.....	46

Figura 26 - Curva cinética obtida da equação intraparticular de Weber e Morris para a concentração de 4 g/L de PA46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais fatores que influenciam nos mecanismos de adsorção	20
Tabela 2 – Equipamentos, materiais, reagentes e soluções utilizadas durante as análises deste experimento.	25
Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos estudos de determinação.	32
Tabela 4 – Parâmetros fixados para os ensaios de adsorção.	33
Tabela 5 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 10 mg/L do corante Ponceau.....	36
Tabela 6 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Ponceau.....	37
Tabela 7 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 100 mg/L do corante Ponceau.....	38
Tabela 8 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 10 mg/L do corante Tartrazina.....	39
Tabela 9 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Tartrazina.....	39
Tabela 10 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 100 mg/L do corante Tartrazina.....	40
Tabela 11 – Parâmetros fixados para a análise experimental de adsorção.	41
Tabela 12 – Resultados obtidos na análise de adsorção com 2 g/L de PA.....	42
Tabela 13 – Resultados obtidos na análise de adsorção com 4 g/L de PA.....	43
Tabela 14 – Comparação entre os resultados experimentais obtidos para as duas concentrações de microplástico utilizadas.....	44
Tabela 15 - Comparação entre os modelos cinéticos	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 MICROPLÁSTICOS (MPs).....	15
3.1.1 Características	16
3.1.2 Efeitos	17
3.1.3 Potencial de adsorção	18
3.2 ADSORÇÃO.....	19
3.2.1 Seleção do tipo de microplástico	21
3.3 CORANTES.....	21
3.3.1 Corantes selecionados	22
4 METODOLOGIA	25
4.1 INFRAESTRUTURA	25
4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	25
4.3 EXPERIMENTAL	26
4.3.1 Curvas de absorvância e calibração	26
4.3.2 Caracterização do microplástico	28
4.3.3 Estudos de Cinética	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Caracterização do microplástico.....	34
5.2 Determinação da concentração e tipo de corante utilizados na análise de adsorção da PA.....	36
5.2.1 Ponceau	36
5.2.2 Tartrazina	38
5.3 Análise Experimental	41
5.3.1 Concentração de 2 g/L de Poliamida	41
5.3.2 Concentração de 4 g/L de Poliamida	43
5.4 Estudos da cinética de adsorção	44
5.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	45
5.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	45
5.4.3 Modelo de difusão intrapartícula	46

5.4.4 Comparação dos resultados obtidos	46
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
7 TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros possuem propriedades muito interessantes para atenderem as demandas da sociedade atual, sendo que diversos tipos foram desenvolvidos para suprir as necessidades das atividades dos mais variados setores. O desenvolvimento dos termoplásticos modernos foi iniciado no século XIX e ao longo dos anos, o material se mostrou muito versátil em tipo e formato, podendo ser utilizado em um grande intervalo de temperaturas, se mostrando resistente, inclusive a produtos químicos e à luz, além de ser facilmente moldado (ANDRADY; NEAL, 2009).

Com tamanha popularidade, a produção mundial de plásticos já ultrapassa as 400 milhões de toneladas anuais e o Brasil está classificado como o quarto maior produtor de resíduos plásticos do mundo, gerando, por ano, 11,3 milhões de toneladas (ATLAS DO PLÁSTICO, 2020). Atualmente alguns termoplásticos se destacam no consumo mundial, podendo-se citar: Polipropileno (PP), Polietileno de Alta ou Baixa Densidade (PEAD e PEBD), Policloreto de Vinila (PVC), Poliestireno (PS) e Polietileno Tereftalato (PET) (ANDRADY; NEAL, 2009). E ainda, destacam-se os plásticos de engenharia que vêm ganhando maior espaço, embora apresentem um custo mais elevado, seu desempenho é equivalente, como as poliamidas, ABS, polisulfonas, policarbonatos (PC) e outros (GORNI, 2003).

Todavia, o alto consumo de plásticos, a sua destinação incorreta, a baixa taxa de reciclagem e o potencial poluidor em todo seu ciclo de vida vêm causando grande preocupação ao longo dos anos. No país, menos de 1,3% dos resíduos plásticos são reciclados anualmente, ou seja, das 11,3 milhões de toneladas geradas, apenas 145 mil são reinseridas na cadeia produtiva e o restante é dividido entre aterros sanitários e descartes irregulares (ATLAS DO PLÁSTICO, 2020).

Os rejeitos plásticos que são descartados irregularmente são capazes de contaminar o solo, a água e o ar, visto que os polímeros raramente são utilizados sozinhos, sendo misturados com aditivos para apresentarem um melhor desempenho, podendo conter substâncias nocivas na sua composição (ANDRADY; NEAL, 2009) e são definidos como lixo persistente e de fácil transporte, pois são carregados por correntes de água e pelos ventos (THUSHARI; SENEVIRATHNA, 2020).

Além do potencial poluidor causado pela sua presença física, o plástico é passível de sofrer sucessivas fragmentações quando exposto ao meio ambiente, facilitando a sua disseminação e a contaminação química. Quanto ao tamanho, os plásticos podem ser amplamente classificados em megaplásticos, macropásticos, mesoplásticos e micropásticos

(THUSHARI; SENEVIRATHNA, 2020), diversos autores incluem ainda os nanoplásticos. Embora, até o momento não haja um consenso bem definido sobre as dimensões aceitas para cada classificação, as nomenclaturas mais utilizadas por diferentes autores caracterizam os microplásticos por possuírem dimensões maiores que 1 μm e menores que 5 mm (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

Os microplásticos já estão presentes em todos os ecossistemas e estudos recentes destacam o seu potencial de transporte de poluentes tóxicos, sendo que um importante tópico de pesquisa atual é o seu comportamento de adsorção (FU et al., 2021). Durante todo o ciclo de vida, os MPs interagem com os contaminantes, seja pelos seus componentes aditivos, por meio das águas residuárias, escoamento urbano ou lixiviados de aterros sanitários, essa interação pode resultar facilmente na adsorção dos compostos orgânicos, bem como de poluentes orgânicos persistentes, conhecidos como POPs (RODRIGUES et al., 2019).

Visando compreender melhor o comportamento de adsorção e os mecanismos de transporte de poluentes dos microplásticos, este trabalho de conclusão de curso utilizou corantes como poluentes e os deixou em contato agitado com os microplásticos a fim de compreender o processo de adsorção que ocorre durante o transporte realizado pelos MPs. Portanto, esse estudo tem como objetivo coletar dados e informações relevantes para a melhor compreensão da capacidade de adsorção dos microplásticos e do seu comportamento de transporte de poluentes.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo principal avaliar a capacidade de transporte de poluentes do microplástico (MP) de Poliamida (PA) analisando o comportamento de adsorção em dois azocorantes alimentícios amplamente utilizados e consequentemente o potencial de contaminação dos MPs.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos estão listados neste item, bem como a descrição das atividades respectivas.

- Separação e caracterização do microplástico de PA, a partir da utilização de métodos como peneiração e análises de difração de raios-X (DXR), da espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e, da microscopia eletrônica de varredura (MEV); Elaboração das curvas de absorção e calibração no espectrofotômetro para definir o correto comprimento de onda que será utilizado nas análises das soluções com o corante;
- Estudos de determinação para selecionar a concentração e os corantes que serão utilizados nas análises deste trabalho;
- Avaliação das concentrações na solução contendo o corante selecionado, antes e após o contato, para analisar a cinética e quantificar o potencial de adsorção dos microplásticos de PA;
- Observação e análise do tempo percorrido até o alcance do equilíbrio da reação de adsorção, através de diversas coletas em períodos determinados.

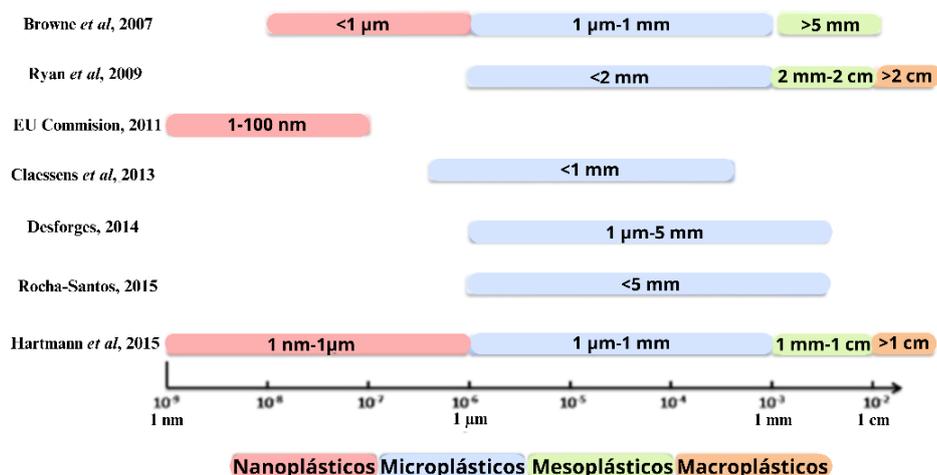
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico será descrito o referencial teórico da literatura acerca dos estudos utilizados neste trabalho. Foram selecionados diversos artigos de diferentes autores que abordavam temas relevantes para este estudo, como “plásticos”, “microplásticos”, “adsorção”, “poluentes” e “corantes”.

3.1 MICROPLÁSTICOS (MPs)

O termo microplástico é comumente utilizado pela comunidade científica para designar fragmentos de plástico que possuem dimensões inferiores a 5 milímetros, conforme exemplificado na Figura 1, com base em diferentes autores (PICÓ; BARCELÓ, 2019). Embora sejam relatadas falhas na padronização de metodologias de quantificação e identificação dos MPs, sabe-se que eles estão presentes em todos os ecossistemas, espalhando-se e acumulando-se em alto ritmo. Segundo Thushari e Senevirathna (2020) é evidente a necessidade de monitoramento e da divulgação de informações acerca da distribuição, níveis de contaminação, fontes poluidoras e efeitos da poluição plástica para a implementação de medidas mitigadoras certas.

Figura 1 – Dimensões para cada classificação dos plásticos, com base em diferentes autores.



Fonte: Adaptado de PICÓ; BARCELÓ (2019).

Estudos vêm mostrando que grande parte dos detritos plásticos encontrados nos oceanos são carregados ou arrastados para o mar a partir de fontes terrestres e a maior parte é formada por microplásticos secundários obtidos através da fragmentação de produtos consumidos ao

longo do tempo (ENGLER, 2012; BURGESS; HO, 2017). E, embora grande parte das pesquisas já realizadas para detectar a presença de microplásticos esteja focada no ambiente marinho, onde se constata a sua onipresença, investigações recentes sugerem que a presença dos MPs em sistemas de água doce é tão abrangente quanto nos sistemas marinhos (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015).

Há grande dificuldade em se estabelecer as fontes dos microplásticos em ambientes aquáticos, mas estudos evidenciam que eles podem entrar em sistemas de água doce a partir do escoamento superficial, disposição terrestre imprópria, águas residuárias e descargas de efluentes em córregos receptores, conforme exemplificado na Figura 2 (FAHRENFELD et al., 2019).

Apesar de algumas estações de tratamento de águas residuárias mais modernas serem capazes de retirar um alto percentual de MPs durante o tratamento ao se acumularem no biossólido ou durante a remoção de graxas, ainda assim elas são consideradas grandes lançadoras dessas partículas no ambiente aquático devido à alta concentração remanescente (MURPHY et al., 2016).

Figura 2 – Fontes de contaminação de microplásticos em águas doces



Fonte: Autora (2022).

3.1.1 Características

Os microplásticos podem ser classificados em primários ou secundários, sendo o primeiro termo utilizado para aqueles que são fabricados em micro tamanhos, já são lançados no meio ambiente com essas dimensões e possuem forma e textura da superfície lisas, também denominados “pellets”. Enquanto os secundários são definidos como produtos da degradação

de plásticos maiores e possuem uma superfície não regular (ESTAHBANATI; FAHRENFELD, 2016).

A exemplificar, os microplásticos primários podem derivar de produtos cosméticos, como esfoliantes e de alguns meios de limpeza por jato de ar (GREGORY, 1996). E além dos produtos de higiene pessoal, os MPs primários podem ser lançados no meio ambiente através das águas residuárias de lavagem de tecidos sintéticos (WALLER et al., 2017).

As suas interações com as variáveis ambientais e a sua destinação final estão diretamente ligadas às suas características, como tamanho, forma, idade, composição e densidade (ALFONSO et al., 2021). A densidade dos MPs pode definir algumas propriedades de cada um, como a capacidade de flutuar ou submergir nas águas, implicando na sua deposição (THUSHARI; SENEVIRATHNA, 2020). Os MPs podem ainda ser caracterizados conforme os aditivos contidos neles, como plastificantes, corantes e estabilizantes (ERNEST; POPP; ELDIK, 2000).

As propriedades dos microplásticos, tanto primários quanto secundários, passam por modificações como degradação, intemperismo e envelhecimento conforme a intensidade, tempo e a forma de exposição aos fatores ambientais. Algumas modificações que ocorrem com os MPs ao longo do tempo são a lixiviação de aditivos plásticos, molhabilidade e sorção/dessorção (WALDMAN; RILLIG, 2020).

Os mecanismos de degradação aos quais os MPs são submetidos no meio ambiente são a biodegradação que ocorre por organismos vivos, a fotodegradação através da luz solar, a degradação termo-oxidativa e a hidrólise que se deve à reação com a água (ANDRADY, 2011). Nos sistemas marinhos, ainda há a degradação química causada pela salinidade (THUSHARI; SENEVIRATHNA, 2020). Como consequência dessas degradações, a camada superficial dos microplásticos se torna fraca e quebradiça, desenvolvendo microfissuras e microporos (ANDRADY, 2011).

3.1.2 Efeitos

A acumulação dos detritos plásticos representa riscos crescentes à biota, sendo considerada uma preocupação global que gera efeitos coletivos para os ecossistemas, organismos e, inclusive para os aspectos econômicos (THUSHARI; SENEVIRATHNA, 2020). Os impactos causados podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos (LI; LIU; CHEN, 2018).

Diversos estudos já relataram o alto consumo de microplásticos por organismos aquáticos, tanto de forma direta através da ingestão de partículas orgânicas e da filtração da água, quanto pela cadeia alimentar ao ingerirem organismos contaminados, o que gera uma maior acumulação nos organismos predadores (WINDSOR, 2019; ROMEO et al., 2015). Os impactos são normalmente descritos para ambientes marinhos, mas também podem ser considerados para sistemas de água doce. (LI; LIU; CHEN, 2018).

Os plásticos em ambientes aquáticos apresentam aspectos toxicológicos como o aumento do transporte, acúmulo e biodisponibilidade de substâncias persistentes, bioacumuláveis e tóxicas nos organismos, já sendo identificadas relações entre esses compostos e alterações no sistema reprodutivo, além de desregulação endócrina (ROMEO et al., 2015). Visto que os MPs se encontram em todos os ecossistemas, podemos afirmar que em relação aos seres humanos, é identificada a ingestão de microplásticos em uma ampla variedade, se não na sua totalidade de alimentos e bebidas, e ainda ocorre a sua inalação pelo ar (COX et al., 2019). Além da ingestão de alimentos e da inalação, os seres humanos são expostos aos microplásticos através do contato dérmico (PRATA et al., 2020).

Quando ingeridos, a grande área superficial dos microplásticos se torna uma potencial causadora de estresse oxidativo, citotoxicidade, e translocação para outros tecidos, eles ainda podem estar relacionados às inflamações crônicas, que elevam o risco do organismo desenvolver câncer, doenças imunes e neurodegenerativas (PRATA et al., 2020). Além disso, o potencial tóxico está relacionado aos componentes presentes na composição dos MPs e às possíveis toxinas sorvidas neles, que posteriormente podem ser desorvidas dentro dos organismos (LI; LIU; CHEN, 2018).

3.1.3 Potencial de adsorção

As partículas de plásticos demonstraram uma grande capacidade de sorção, o que aumenta a preocupação com a disseminação dos MPs altamente contaminados, levando em consideração que eles podem ser transportados por longas distâncias, através dos ventos, rios e correntes oceânicas, ampliando essa contaminação (RODRIGUES et al., 2019). A capacidade de adsorção dos microplásticos vem sendo amplamente estudada atualmente e foi observado que, o mecanismo pelo qual os microplásticos adsorvem os poluentes orgânicos, é frequentemente a interação hidrofóbica, além dos mecanismos de interação eletrostática e outras forças não covalentes (FU et al., 2021).

A dinâmica de sorção pode ser ditada por algumas características dos microplásticos, tais como seu tamanho, área superficial, forma, cor e composição química, além de ser afetada por fatores ambientais, como a temperatura e o pH do meio, causando variações nos seus comportamentos conforme cada partícula e o ambiente em que se encontra (RODRIGUES et al., 2019). Recentemente, alguns estudos vêm demonstrando que a capacidade de sorção dos microplásticos degradados é consideravelmente maior que a dos microplásticos virgens (prístinos – que nunca foram utilizados ou moldados) (YOU et al., 2021).

Os corantes estão entre os poluentes interessantes de serem monitorados e analisados, visto que estão amplamente disseminados no ambiente e podem ampliar o efeito tóxico nos organismos quando se acumulam sorvidos em microplásticos (YOU et al., 2021).

3.2 ADSORÇÃO

Conforme Dabrowski (2001) a adsorção se refere às mudanças que ocorrem na concentração de uma dada substância na área de interação quando comparada às fases vizinhas, nessa interface acontecem processos físicos, químicos e biológicos, essas fases em contato podem ser gás-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido ou gás-sólido. Basicamente, a adsorção é o termo utilizado para definir o processo onde as moléculas se acumulam na camada interfacial, enquanto a dessorção se refere ao processo contrário (DABROWSKI, 2001).

O material em seu estado adsorvido é chamado de adsorvato, à medida que o material ao qual ele se liga, chama-se adsorvente (DABROWSKI, 2001). O processo de adsorção é comumente utilizado em estações de tratamento de efluentes, onde os sólidos conseguem adsorver os componentes poluentes contidos no líquido, nesse cenário, frequentemente é utilizado carvão ativado como adsorvente devido a sua forte ligação com substâncias orgânicas e quando saturado, ele é substituído (NGUYEN; JUANG, 2013).

A adsorção pode ser tanto física conhecida como fisissorção, quanto química, conhecida como quimissorção, a depender da natureza das forças e de sua intensidade (NASCIMENTO et al., 2020). Na adsorção física o equilíbrio é alcançado mais rapidamente e esta reação é mais fraca e possui fácil reversão, enquanto na adsorção química, ocorrem mudanças na estrutura de ambos compostos e é comumente mais forte e menos reversível, sendo ditada por fatores como a temperatura, pressão e concentração (AKSU; TEZER, 2005).

Os adsorventes são caracterizados por algumas de suas propriedades como a área superficial, a polaridade e o tamanho dos microporos que são características fundamentais para

o processo de adsorção, visto que elas determinam o acesso das moléculas à superfície (SUZUKI, 1990). Diversos fatores possuem a capacidade de influenciar este processo, sendo alguns deles citados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais fatores que influenciam nos mecanismos de adsorção

	Fator	Influência
Adsorvente	Tamanho da partícula	Quanto menor a partícula, maior será a disponibilidade da sua superfície específica. Para partículas maiores, a resistência de transporte de massa será maior, dificultando a utilização da superfície interna (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).
	Área superficial específica	Quanto maior a área superficial, mais locais disponíveis existirão e assim, maior será a adsorção (HEISTER, 2016; ZHAO et al., 2016).
	Tamanho do poro	A acessibilidade da área superficial do poro, bem como seu tamanho e formato limitam a entrada dos adsorvatos (HEISTER, 2016).
	Propriedades	Dependendo das características físicas e químicas, polaridade, cristalinidade e grupos funcionais, um ou mais processos de sorção podem ocorrer (TORRES et al., 2021).
Adsorvato	Tamanho da partícula	O tamanho do adsorvato irá influenciar no transporte intraparticular e conseqüentemente na velocidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2020).
	Polaridade	A polaridade irá definir a afinidade do adsorvato com o adsorvente, facilitando ou dificultando o processo de adsorção (NGAH; HANAFIAH, 2008).
Meio	Temperatura	A temperatura é capaz de interferir em diversos aspectos da adsorção, sendo que um aumento na temperatura, até determinado limite, pode acelerar o alcance do equilíbrio da reação (BAKIR; ROWLAND; THOMPSON, 2014; HEISTER, 2016; LIU et al., 2018).
	pH	O pH interfere na adsorção, não havendo um padrão, mas sim, dependendo das características dos componentes que estão em interação e estando diretamente relacionado ao potencial de carga zero do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020; TORRES et al., 2021).

Fonte: Autora (2022).

Os parâmetros mais importantes a se determinar quanto ao processo de adsorção são a capacidade dessa adsorção e o tempo necessário até o seu equilíbrio (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2019). Para isso, a cinética de adsorção é fundamental, ao proporcionar

uma correta avaliação de desempenho e também para adquirir informações relevantes sobre o processo de adsorção. Na intenção de descrever essa reação e seus processos, já foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos, dentre os quais se faz necessária uma escolha adequada conforme o mecanismo do processo de adsorção e a aplicabilidade do modelo (QIU et al., 2009).

3.2.1 Seleção do tipo de microplástico

Após analisar previamente a capacidade de adsorção dos microplásticos de Polietileno e Poliamida, o tipo de microplástico selecionado para este estudo foi a Poliamida (PA), um plástico de engenharia conhecido pelo nome de Nylon, que possui cadeia molecular longa e é composto por monômeros de amida. Ele apresenta características atrativas como a sua durabilidade, resistência, rigidez, estabilidade química e propriedades mecânicas ajustáveis (VICENTE, 2009; SHAKIBA et al., 2021). A aplicação da PA abrange diversos produtos, desde a indústria têxtil, elétrica, de embalagens, até a indústria automobilística e pesqueira, sendo um material amplamente utilizado e disseminado.

A PA utilizada neste estudo estava em sua forma prístina (pellet), e foi fornecida pela empresa Multicolor®. Os plásticos de PA foram submetidos a alguns processos para a sua separação, tais como trituração, peneiração, lavagem, secagem e armazenamento conforme a sua granulometria. Neste estudo então, foi utilizado o microplástico de PA com granulometria inferior a 0,5 mm.

3.3 CORANTES

Alguns grupos de átomos são capazes de absorver seletivamente a energia, transformando a luz branca em luz colorida, seja por reflexão, transmissão ou difusão, esses grupos são chamados de cromóforos (BENKHAYAA; RABETB; HARFIA, 2020). Qualquer material que possui a capacidade de absorver comprimentos de onda da luz, dentro do espectro visível (de 400 a 700 nm), tendo ao menos um cromóforo na sua estrutura é conhecido como corante (GHALKHANI et al., 2022).

Os corantes podem ser agrupados como dispersos, diretos, ácidos, reativos, básicos e cubas e ainda, classificados conforme as suas estruturas químicas em grupos funcionais como antraquinona, azo, ftalocianina, enxofre, índigo, nitro, nitroso e outros (BENKHAYAA;

RABETB; HARFIA, 2020). Os corantes que possuem o grupo azo (-N=N-) geralmente ligando dois anéis de benzeno são conhecidos como azocorantes, que ao se reduzirem, resultam em aminas aromáticas que possuem potencial carcinogênico (GHALKHANI et al., 2022).

Os azocorantes são os corantes sintéticos mais produzidos, sendo amplamente utilizados em indústrias como tinturaria têxtil, alimentícia, cosmética e papelaria, à medida que os tratamentos aplicados para os efluentes contaminados com eles são, muitas vezes, ineficazes (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000).

Esse cenário gera um alerta também para a contaminação por azocorantes, visto que além do potencial carcinogênico, eles afetam a vida aquática quando despejados em águas superficiais ao obstruir a entrada de luz e a transferência de oxigênio, causando ainda poluições estéticas e eutrofização (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007; GUPTA et al., 2011). Portanto, o presente estudo está focado em avaliar a adsorção de azocorantes utilizados na indústria alimentícia em microplástico de PA, além de analisar os resultados, relacionando-os a capacidade de transporte de poluentes dos microplásticos.

3.3.1 Corantes selecionados

Neste estudo, foram selecionados dois corantes para analisar previamente a capacidade de adsorção em microplásticos de PA, sendo eles o Ponceau e o Tartrazina. Tais corantes se destacam por sua ampla utilização na produção de alimentos, medicamentos, cosméticos e fármacos, estando amplamente disseminados e tendo a sua livre comercialização no país.

Porém, a alta utilização e a falta de tratamentos eficientes para a sua remoção fizeram desses corantes poluentes emergentes que merecem preocupação. O seu descarte irregular juntamente aos efluentes industriais pode causar retenção de luz, redução do oxigênio dissolvido e toxicidade aos organismos aquáticos, além de afetarem os sistemas reprodutivo e imunológico dos seres humanos (JI et al., 2020; RIGUETO et al., 2021).

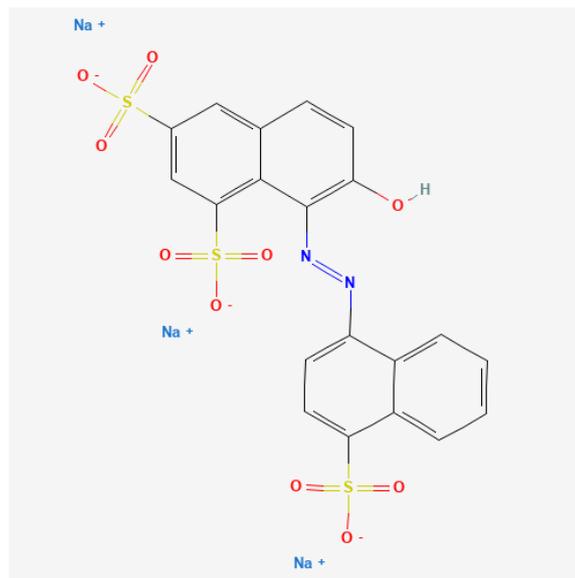
3.3.1.1 Ponceau

O Ponceau ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$) é um corante azo sintético, cristalino anisotrópico, que possui a propriedade de birrefringência influenciando na radiação luminosa refratada, possui uma grande estabilidade térmica e é utilizado basicamente como aditivo alimentar (LEULESCU, et al., 2019). A sua nomenclatura IUPAC é definida como *Trissódico;7-hidroxi-*

8-[(4-sulfonatoftalen-1-il)diazenil]naftaleno-1,3-disulfonato, e a sua estrutura molecular está ilustrada na Figura 3 (National Center for Biotechnology Information, 2022).

Ele é encontrado no formato de pó vermelho, solúvel em água e apontado como possível causador de alterações no sistema nervoso central caso seja consumido em doses elevadas, o que pode afetar o aprendizado (TANAKA, 2006). Para este estudo, o corante alimentício vermelho Ponceau foi adquirido na Dellx Fábrica e Comércio de Detergentes e Sabores Ltda (Dumont – SP) e é comercializado em embalagens de 100 gramas.

Figura 3 – Estrutura molecular do corante Ponceau 4R



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2022).

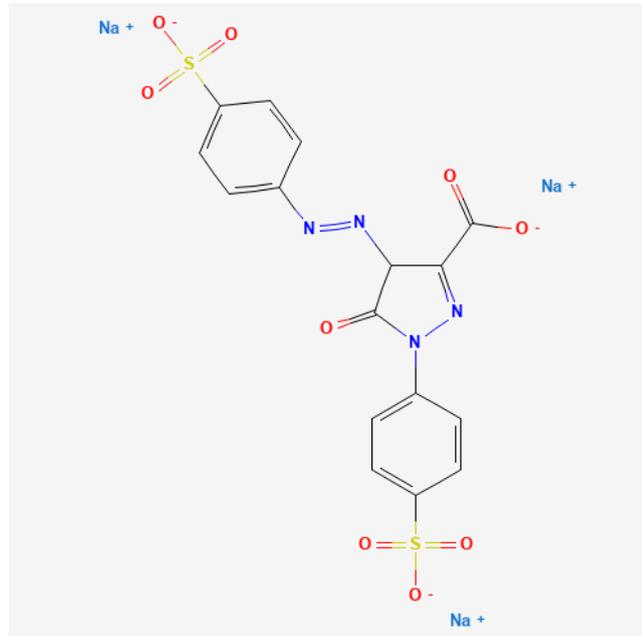
4.3.1.2 Tartrazina

O composto amarelo Tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$) é um corante azo ácido, muito solúvel em água e polar que apresenta um grupo sulfônico como um auxocromo (GUPTA et al., 2011). A sua nomenclatura IUPAC é definida como *Trissódico;5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil)diazenil]-4H-pirazol-3-carboxilato*, e tem a sua estrutura molecular ilustrada na Figura 4 (National Center for Biotechnology Information, 2022).

Ele é um derivado nitroso e sofre transformações em ácido amino sulfanílico quando metabolizado no organismo, é conhecido por ser causador de reações alérgicas e em uso prolongado, foi constatado aumento significativo no número de linfócitos e eosinófilos da mucosa gástrica (MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007). O corante alimentício amarelo

Tartrazina utilizado neste estudo foi adquirido na Nutylac Indústria e Comércio de Alimentos Ltda (Sorocaba – SP) e é comercializado em embalagens de 50 gramas.

Figura 4 – Estrutura molecular do corante Tartrazina



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2022).

4 METODOLOGIA

4.1 INFRAESTRUTURA

Os experimentos para a realização deste estudo foram produzidos no Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA), enquanto as análises de caracterização do microplástico selecionado foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CADEQ), ambos localizados na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), na cidade de Santa Maria, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para as análises elaboradas estão descritos na Tabela 2, bem como os materiais, as vidrarias, soluções, reagentes e outros elementos. Vale ressaltar que as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas com água destilada e secas em estufa.

Tabela 2 – Equipamentos, materiais, reagentes e soluções utilizadas durante as análises deste experimento.

Equipamentos	Materiais	Reagentes e soluções
Agitador magnético	Béquer	Ácido Clorídrico (HCl)
Agitador orbital: Marconi	Erlenmeyer	Água Destilada
Balança de precisão: BEL M214Ai	Filtros para seringas: Sorblin diâmetro 25 mm	Corante Ponceau: Dellx Fábrica e Comércio de
Centrífuga: Excelsa II – Mod. 206 BL	Microplástico de Poliamida	Detergentes e Sabores Ltda
Espectrofotômetro: UV-1800 Spectrophotometer Rayleigh	Pipetas	Corante Tartrazina: INS 102 NutryLac Indústria e
	Provetas	Comércio de Alimentos Ltda
Medidor de pH: Thermo Scientific Orion A22	Seringas	Hidróxido de Sódio (NaOH).
	Tubos de ensaio	

Fonte: Autora (2022).

4.3 EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada neste trabalho foi baseada em estudos já realizados empregando o sistema de adsorção em batelada, analisando a remoção da cor na solução, para possibilitar a comparação com pesquisas anteriores e futuras. As bases metodológicas foram fundamentadas conforme Fu et al. (2021), Li; Zhang; Zhang (2018), Lin et al. (2020) e You et al. (2021) que desenvolveram pesquisas de adsorção com microplásticos envolvendo diferentes compostos como poluentes orgânicos, antibióticos e corantes.

Primeiramente foram realizadas as curvas de absorção e de calibração para cada corante, utilizando soluções com faixas de concentrações conhecidas e registrando o comprimento de onda até a máxima absorbância. Os valores de máxima absorbância foram utilizados em todas as análises. Estes registros, bem como as demais análises de absorbância, se realizaram com a utilização do espectrofotômetro UV-1800 Spectrophotometer, Rayleigh. As curvas de calibração foram inseridas no Microsoft Excel[®] e foi gerada a equação respectiva para cada corante, sendo a equação (1) referente ao corante Ponceau e a equação (2) ao Tartrazina.

O microplástico utilizado neste experimento foi preparado e caracterizado previamente conforme especificado nos itens 4.3.2. A duração dos experimentos, bem como o período da análise e a seleção do corante foram definidos conforme o tempo decorrente até o equilíbrio da reação de adsorção e a partir dos testes iniciais efetuados, descritos no item 5.2.

4.3.1 Curvas de absorbância e calibração

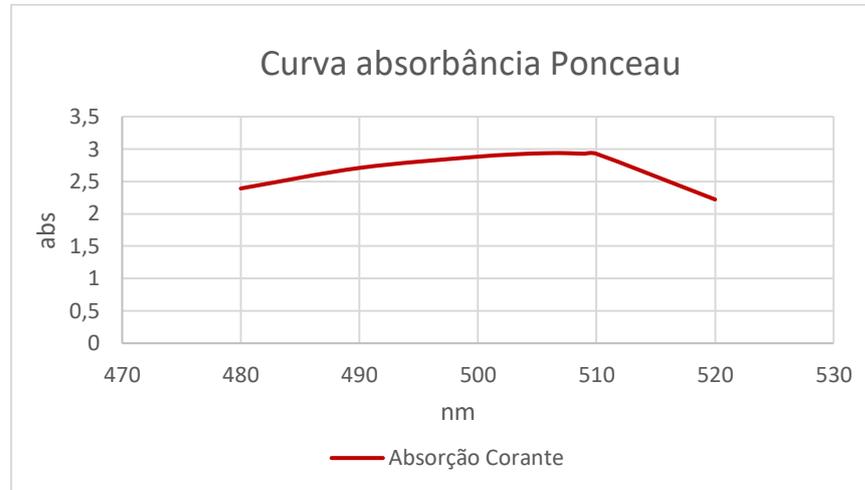
Durante os experimentos iniciais, foram realizadas as curvas de absorbância e de calibração para cada corante previamente selecionado, sendo definido então o comprimento de onda ideal para se realizar as leituras das amostras no espectrofotômetro e ainda, podendo definir a curva de tendência a partir da utilização do software Microsoft Excel[®]. As curvas de absorbância dos corantes foram realizadas utilizando a solução do corante, em uma concentração de 100 mg/L, enquanto as curvas de calibração foram obtidas através da utilização das concentrações de 10, 50 e 100 mg/L.

Conforme apresentado na Figura 5, o corante Ponceau obteve o valor de máxima absorbância em 507 nm e a linha de tendência resultou na Equação 1, como pode ser observado na Figura 6, com um R^2 de 0,9982. Enquanto os resultados obtidos para o corante Tartrazina estão descritos nas Figuras 7 e 8, onde definiu-se o comprimento de onda em 450 nm e a Equação 2 representa a sua linha de tendência, com um R^2 de 0,9445.

$$y = 0,0292x + 0,0424$$

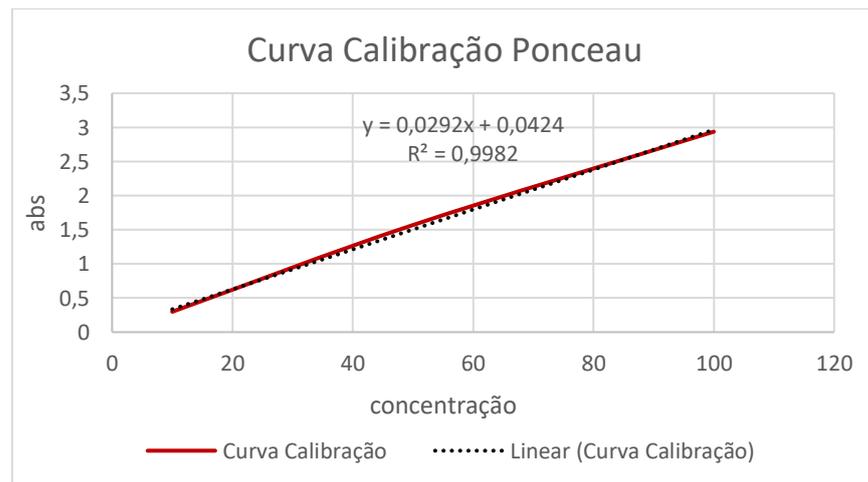
(Equação 1 – linha de tendência Ponceau)

Figura 5 – Curva de absorbância do corante Ponceau



Fonte: Autora (2023).

Figura 6 – Curva de calibração do corante Ponceau

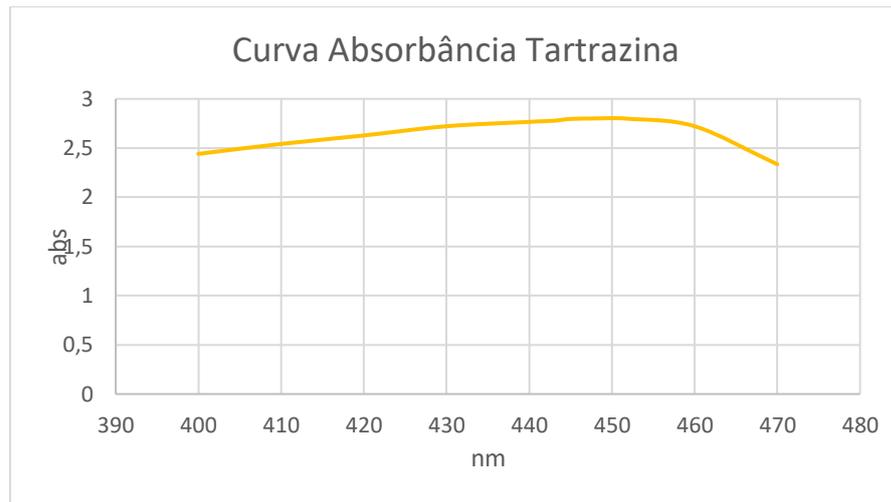


Fonte: Autora (2023).

$$y = 0,026x + 0,3558$$

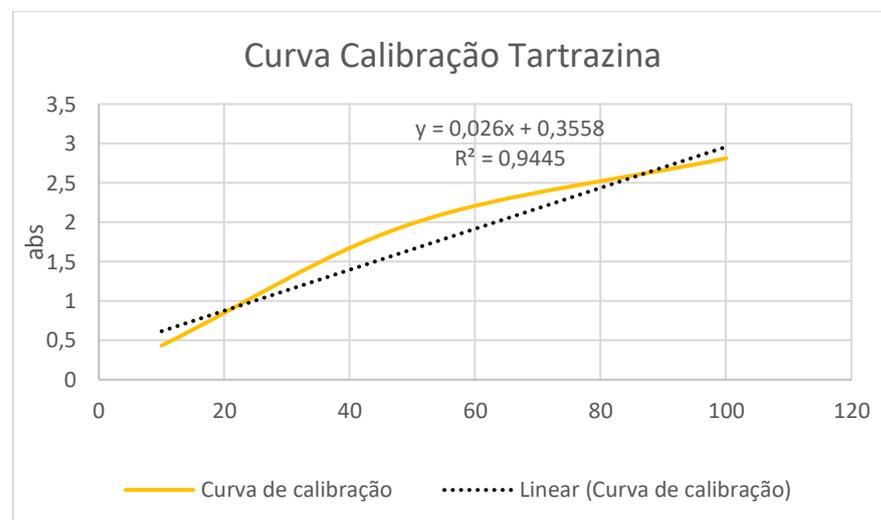
(Equação 2 – linha de tendência Tartrazina)

Figura 7 – Curva de absorbância do corante Tartrazina



Fonte: Autora (2023).

Figura 8 – Curva de calibração do corante Tartrazina



Fonte: Autora (2023).

4.3.2 Caracterização do microplástico

Os constituintes químicos, a morfologia e a configuração das macromoléculas dos polímeros são fundamentais para compreender os parâmetros e as características das suas propriedades, tais como a cristalinidade e a segregação de fases, para tanto, são utilizadas algumas técnicas, como a espectroscopia (GULMINE et al., 2002).

O microplástico utilizado foi caracterizado através da análise de difração de raios-X (DXR) que determina as suas composições cristalinas; da espectroscopia na região do

infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) que determina os grupos funcionais de superfície; e, da microscopia eletrônica de varredura (MEV) que define a sua morfologia e composição elementar.

As amostras foram encaminhadas para a Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CADEQ) da UFSM, onde foram realizadas as análises DXR e FTIR. Enquanto a análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada pelo Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) também da UFSM.

4.3.3 Estudos de Cinética

As vias de adsorção podem ser definidas através dos modelos cinéticos, os quais ainda controlam a taxa de adsorção e o tempo necessário para se atingir o equilíbrio da reação, sendo uma informação fundamental em processos de adsorção (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2019). Ainda segundo Sarma, Gupta e Bhattacharyya (2019), a obtenção do equilíbrio de adsorção se dará quando a concentração do adsorvato na solução estiver em equilíbrio dinâmico com a concentração na interface.

4.3.3.1 Cinética e equilíbrio de adsorção

A quantidade de corante adsorvida nos microplásticos durante o período dos testes até o equilíbrio (q_e) e a eficiência desse processo de adsorção (e) foram calculadas utilizando as equações (1) e (2) respectivamente (FU et al., 2021). Com o auxílio do programa Microsoft Excel[®] foram gerados gráficos para uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

$$q_e = \frac{V * (C_o - C_e)}{m}$$

(Equação 3)

Onde: q_e = quantidade de corante que foi adsorvido (mg/g); V = volume da solução (mL); C_o = concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e = concentração final do adsorvato (mg/L); m = massa do adsorvente (g).

$$e = \frac{C_o - C_e}{C_o}$$

(Equação 4)

Onde: e = eficiência da remoção no processo de adsorção (mg/g); C_o = concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e = concentração final do adsorvato (mg/L).

Para analisar o comportamento de adsorção dos microplásticos de PA, foram empregados os modelos cinéticos propostos por Lagergren, de pseudo-primeira ordem (equações 5 e 6), o modelo de pseudo-segunda ordem (equações 7 e 8) proposto por Ho e McKay, e o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (equação 9), respectivamente descritos e linearizados (WANG; WANG, 2018; OLIVEIRA et al., 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

(Equação 5)

$$q_t = q_e(1 - e^{-(K_1 t)})$$

(Equação 6)

Onde: q_t = quantidade de adsorvato removido em determinado momento (mg/g); q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); K_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t = tempo de contato (min).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

(Equação 7)

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

(Equação 8)

Onde: q_t = quantidade de adsorvato removido em determinado momento (mg/g); q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1}); t = tempo de contato (min).

$$q_t = K_d t^{1/2} + C$$

(Equação 9)

Onde: q_t = quantidade de adsorvato removido em determinado momento t (mg/g); K_d = coeficiente de difusão intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); t = tempo de contato (min); C = constante de resistência à difusão (mg/g).

Vale ressaltar que o modelo de pseudo-primeira ordem é melhor aplicável aos primeiros minutos da reação de sorção, visto que ele relaciona a velocidade de remoção com o número de sítios ativos no sólido e a concentração de saturação (AKSU; TEZER, 2005; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010). Enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem depende

basicamente da quantidade adsorvida na superfície do adsorvente e no estado de equilíbrio (HO; MCKAY, 1998; SILVA et al, 2018). E o modelo intrapartícula determina que a remoção do adsorvato irá variar conforme a raiz quadrada do tempo de contato (YANG; AL-DURI, 2005).

Após a obtenção dos dados experimentais, os mesmos foram substituídos nas equações descritas aqui, sendo interpretados e relacionados permitindo a criação dos gráficos e da curva cinética que serviram para uma melhor compreensão da reação ocorrida. A Figura 9 mostra o fluxograma da metodologia utilizada.

4.3.3.2 Determinação da concentração e tipo de corante utilizados na análise de adsorção da PA

Visando a escolha do corante e de sua concentração, foram realizados experimentos pesando 0,1 g de cada corante na balança de precisão, que foi colocado em um béquer juntamente com 800 mL de água destilada sobre o agitador Fisatom com o auxílio da barra magnética e aquecidos para uma melhor diluição do corante em pó. Esta solução foi colocada em um balão volumétrico e preenchido até a marcação de um litro com água destilada, para alcançar a concentração de 100 mg/L, que foi agitada manualmente por cerca de 10 minutos, sendo feita a leitura do pH, estabelecido entre 5,00 e 6,00 para simular sistemas de água doces e rios naturais.

A partir desta solução, realizou-se a diluição utilizando provetas graduadas para as demais concentrações, sendo acondicionadas em erlenmeyers de 100 mL, também agitados manualmente. Obtendo-se então as concentrações de 10 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L de cada corante.

Após, fez-se a pesagem de 0,6 g de microplástico de PA na balança de precisão e colocados em 100 mL da solução de corante, com cada concentração determinada, obtendo-se uma dosagem de 6 g/L de MP, que foram colocados no agitador orbital com rotação de 150 rpm e temperatura constante de 25 °C durante todo o período do experimento.

As coletas foram realizadas em intervalos de 0, 1, 21 e 70 horas (0, 60, 1260 e 4200 minutos respectivamente) com o auxílio de pipetas automáticas e ponteiras que transferiram a solução para tubos de ensaio que imediatamente foram colocados na centrífuga por 2 minutos para a separação de possíveis MPs remanescentes.

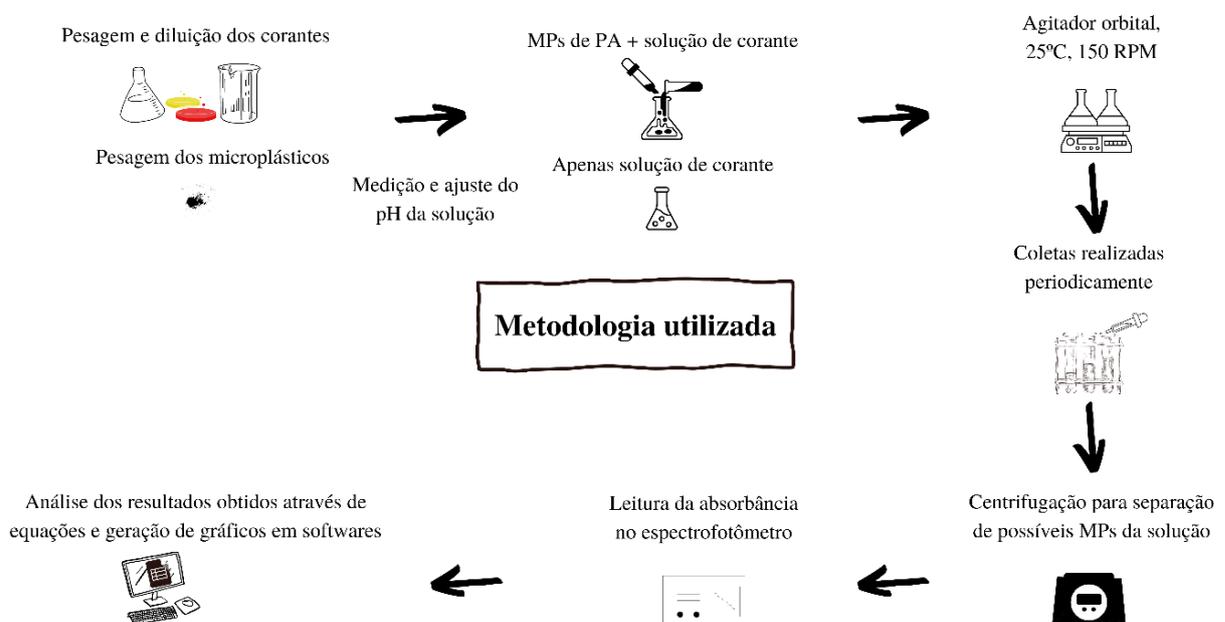
Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos estudos de determinação.

Parâmetros de adsorção	
Concentração dos corantes (mg/L)	10; 50 e 100
pH das soluções	5,00 – 6,00
Dosagem de PA (g/L)	6,00
Temperatura (°C)	25
Agitação (rpm)	150
Períodos das coletas (min)	0, 60, 1260 e 4200

Fonte: Autora (2023).

Após cada coleta e centrifugação, as amostras foram encaminhadas para a leitura da absorbância no espectrofotômetro, ajustado com o comprimento de onda definido para cada corante previamente, a partir da qual é possível quantificar a perda de concentração do corante na solução, que resulta na quantidade carregada pelo microplástico. Todos os dados obtidos foram anotados e depois transcritos no Microsoft Excel[®] para uma melhor visualização e para possibilitar a escolha do corante mais apropriado.

Figura 9 – Fluxograma descritivo da metodologia utilizada para a realização dos experimentos de adsorção



Fonte: Autora (2022).

4.3.3.3 Estudos de Adsorção

A realização da análise da adsorção baseou-se na metodologia já descrita e foram seguidos os mesmos procedimentos efetuados nos estudos de determinação, porém, apenas com o corante e a concentração já selecionados. Portanto, foi pesado 0,01 g do corante Ponceau que foi diluído e aquecido no agitador durante 20 minutos com um litro de água destilada. Os parâmetros utilizados nesta análise estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros fixados para os ensaios de adsorção.

Parâmetros de adsorção	
Concentração do corante (mg/L)	10
pH da solução	5,80
Dosagem de PA (g/L)	2 e 4
Temperatura (°C)	25
Agitação (rpm)	150
Períodos das coletas (min)	45; 90; 180; 360; 1440; 2880; 4320; 5760; 7200 e 7290

Fonte: Autora (2023).

Após finalizados os procedimentos com os microplásticos, os mesmos foram filtrados da solução com o auxílio de seringas e filtros esterilizados de PVDF/L que contam com poros de filtragem de 0,22 μm e diâmetro de 25 mm, e então armazenados em frascos de penicilina com rolha. As soluções utilizadas durante o período desta pesquisa foram acondicionadas em galões específicos para efluentes contaminados e descartadas corretamente por empresa especializada.

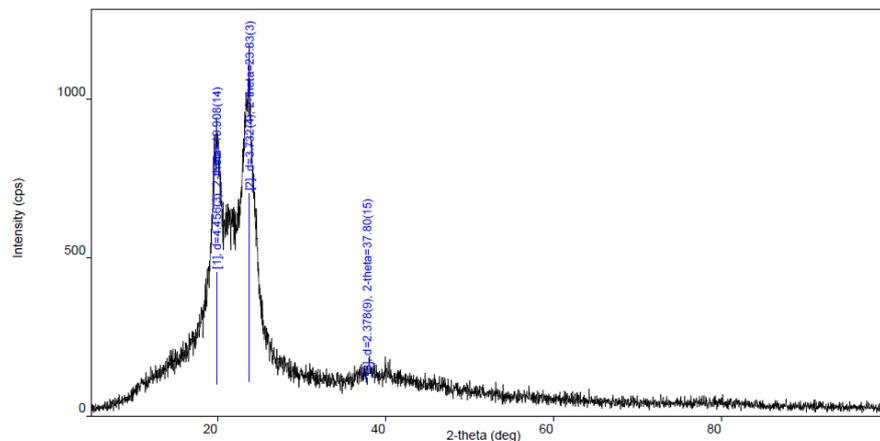
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do microplástico

Com o intuito de analisar a estrutura cristalina do microplástico foi realizada a análise de difração de raios-X, para tanto foi utilizado o equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex 300, onde o difratograma apresentou três picos, sendo o maior encontrado na posição de 23,83 degraus, podendo ser associado ao plano cristalino (002) e passando da intensidade de 1000 cps, conforme mostrado na Figura 10 (SUPRIYA et al, 2018).

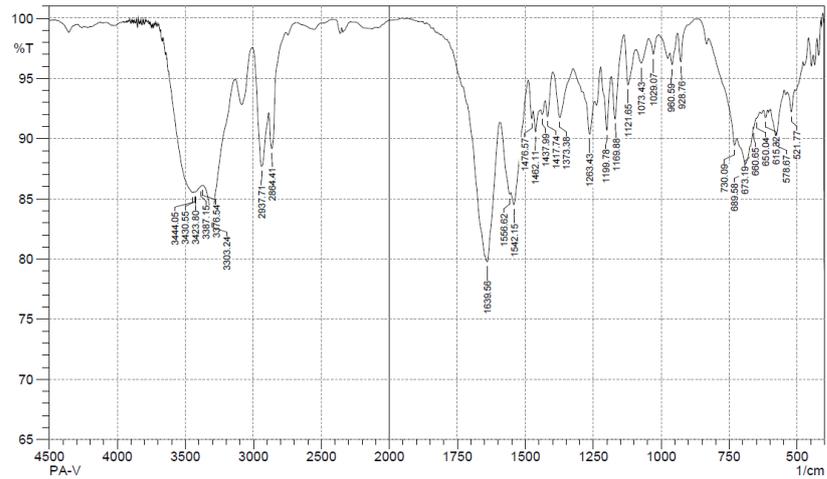
A Figura 11 mostra informações sobre os grupos funcionais existentes no PA através da análise de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a qual foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu IR Prestige 21. Esta análise determina que a absorção das frequências pela molécula causa vibrações, fazendo-a vibrar com mais amplitude e podendo relacionar as bandas geradas com as ligações químicas existentes (MOTA, 2022). Pode-se verificar que o microplástico de Poliamida apresentou bandas de 3500 a 3000 cm^{-1} , que correspondem ao grupo N-H, bem como os picos de 2937 e 2864 cm^{-1} podem indicar vibrações de ligações C-H alcânicas e aromáticas, enquanto as bandas registradas nas regiões de 1650 até 1400 cm^{-1} podem ser relacionadas com as vibrações de estiramento da ligação C=O no anel aromático e as bandas que variam de 900 a 600 cm^{-1} podem ser atribuídas a flexão fora do plano de ligações aromáticas de C-H (GUO; WU, 2007; SINGH et al, 2011; SALEH; ALI, 2018; SUPRIYA et al, 2018).

Figura 10 – Análise de Difração de Raios-X (DXR).



Fonte: Autora (2023).

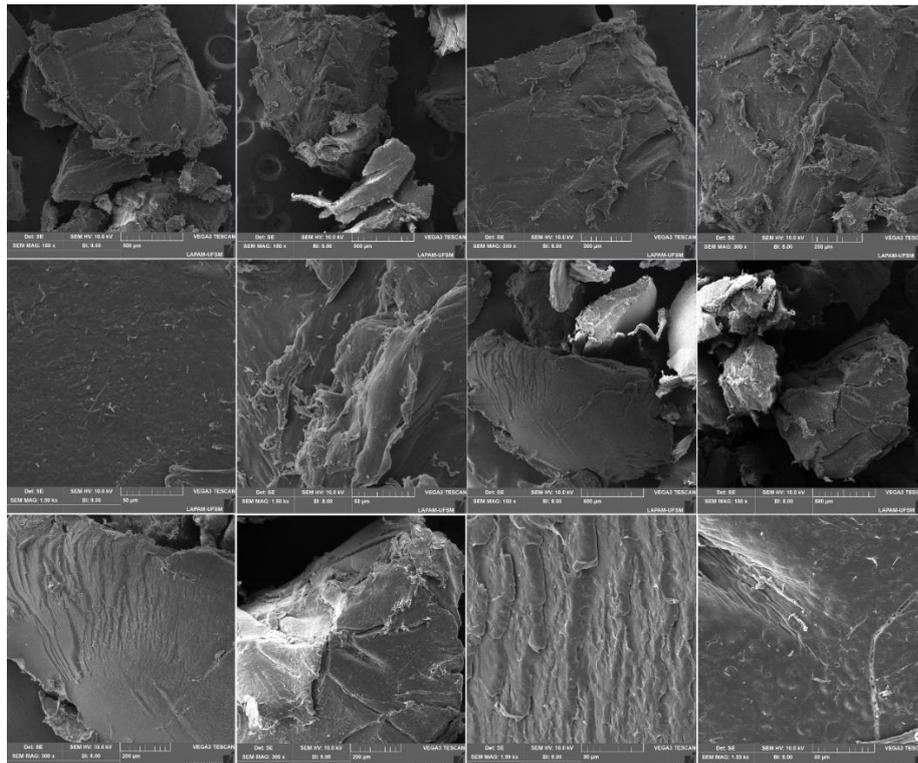
Figura 11 – Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).



Fonte: Autora (2023).

A Figura 12 apresenta a morfologia e a superfície do microplástico, através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), feita com o equipamento Vega 3 Tescan, a qual permite observar os microporos e as fissuras existentes no microplástico utilizado.

Figura 12 – Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



Fonte: Autora (2023).

5.2 Determinação da concentração e tipo de corante utilizados na análise de adsorção da PA

Os experimentos realizados inicialmente definiram a seleção do tipo de corante e da concentração que seriam utilizados nas análises deste estudo. A partir deste estudo, foi possível observar uma prévia do comportamento do microplástico de PA, quando em contato agitado com os corantes. As tabelas e as figuras apresentadas neste foram obtidas no Microsoft Excel[®] avaliando as concentrações de corante em cada período de tempo através do espectrofotômetro, aplicando as equações que relacionam a absorbância encontrada com a concentração real do corante em cada solução e considerando a concentração de microplástico utilizada, bem como o volume de cada solução.

Portanto, a concentração final (C_e) foi obtida através da relação entre a absorbância lida e a concentração real dos corantes, enquanto a eficiência de adsorção (e) foi conseguida a partir da diferença entre a concentração inicial (C_o) e final (C_e), pela concentração inicial. A capacidade de adsorção (q) foi obtida aplicando a equação 3 que indica a quantidade adsorvida em mg/g.

5.2.1 Ponceau

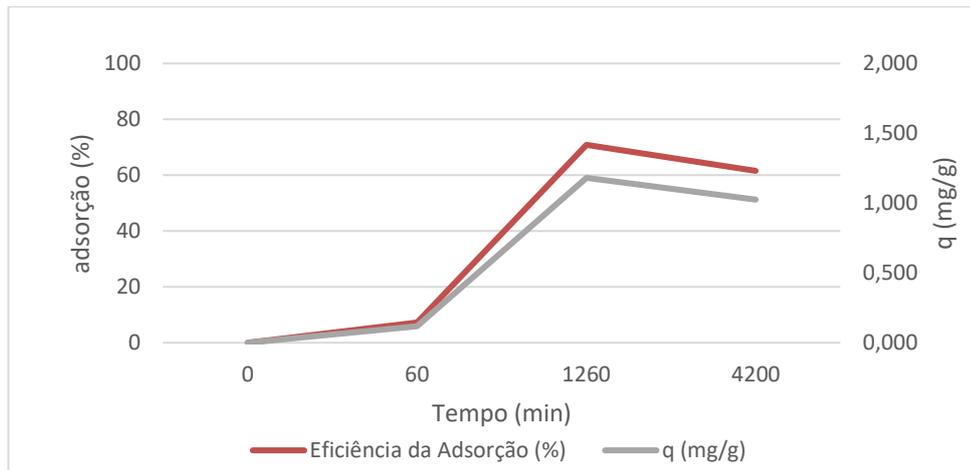
Os resultados obtidos a partir dos estudos realizados com o corante Ponceau estão demonstrados nas tabelas 5, 6 e 7 e nas figuras 13, 14 e 15 para todas as concentrações iniciais previamente analisadas, sendo elas 10 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L respectivamente.

Tabela 5 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_o) de 10 mg/L do corante Ponceau

Tempo (min)	abs (nm)	Concentração Final (C_e, mg/L)	Remoção PA (%)	Eficiência de Adsorção (%)	q (mg/g)
0	0,299	10,00	0,000	0,000	0,000
60	0,277	9,280	7,762	7,203	0,012
1260	0,087	2,915	243,103	70,854	0,118
4200	0,115	3,853	159,565	61,474	0,102

Fonte: Autora (2023).

Figura 13 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 10 mg/L do corante Ponceau ao longo do tempo analisado



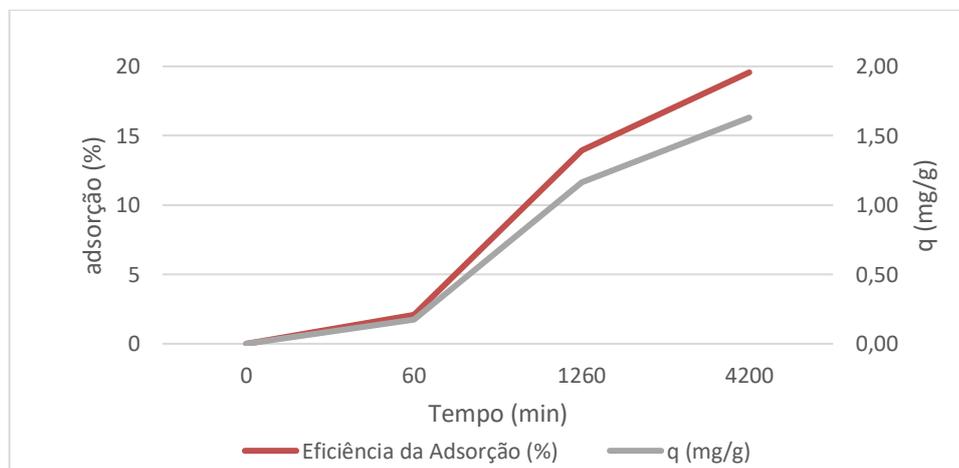
Fonte: Autora (2023).

Tabela 6 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Ponceau

Tempo (min)	abs (nm)	Concentração Final (C_e , mg/L)	Remoção PA (%)	Eficiência de Adsorção (%)	q (mg/g)
0	1,569	50,000	0,000	0,000	0,00
60	1,536	48,948	2,148	2,103	0,018
1260	1,350	43,021	16,222	13,958	0,116
4200	1,262	40,217	24,326	19,567	0,163

Fonte: Autora (2023).

Figura 14 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Ponceau ao longo do tempo analisado



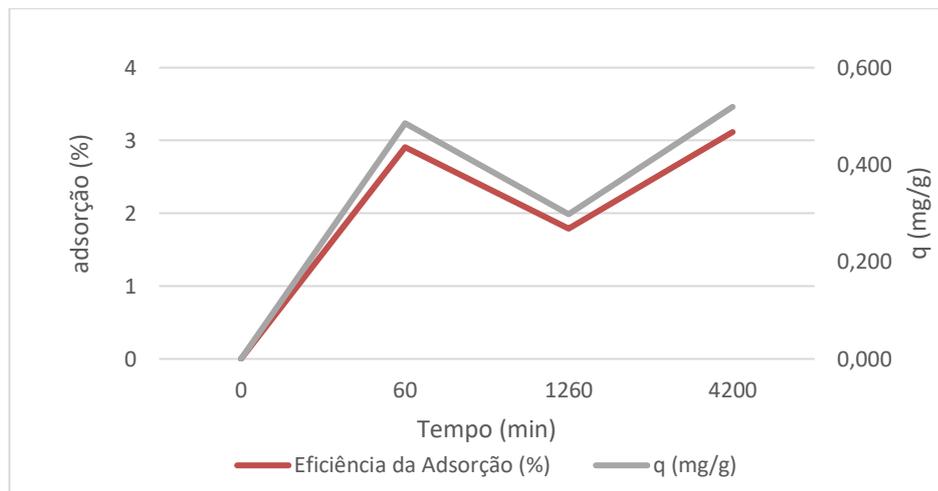
Fonte: Autora (2023).

Tabela 7 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_o) de 100 mg/L do corante Ponceau

Tempo (min)	abs (nm)	Concentração Final (C_e , mg/L)	Remoção PA (%)	Eficiência de Adsorção (%)	q (mg/g)
0	2,937	100,000	0,000	0,000	0,000
60	2,851	97,088	0,030	2,912	0,485
1260	2,884	98,212	1,788	1,788	0,298
4200	2,845	96,884	3,116	3,116	0,519

Fonte: Autora (2023).

Figura 15 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_o) de 100 mg/L do corante Ponceau ao longo do tempo analisado



Fonte: Autora (2023).

A partir deste estudo utilizando o corante Ponceau, foi possível observar que todas as concentrações demonstraram adsorção pelo microplástico de Poliamida, sendo que a reação com concentração de 10 mg/L de corante alcançou mais rapidamente o equilíbrio e demonstrou maior eficiência de adsorção quando comparada com as outras concentrações testadas. Embora a Figura 15 demonstre que a reação contendo 50 mg/L de corante não alcançou o equilíbrio, continuando a oscilar ao final do período de teste, e demonstrou maior capacidade de adsorção.

5.2.2 Tartrazina

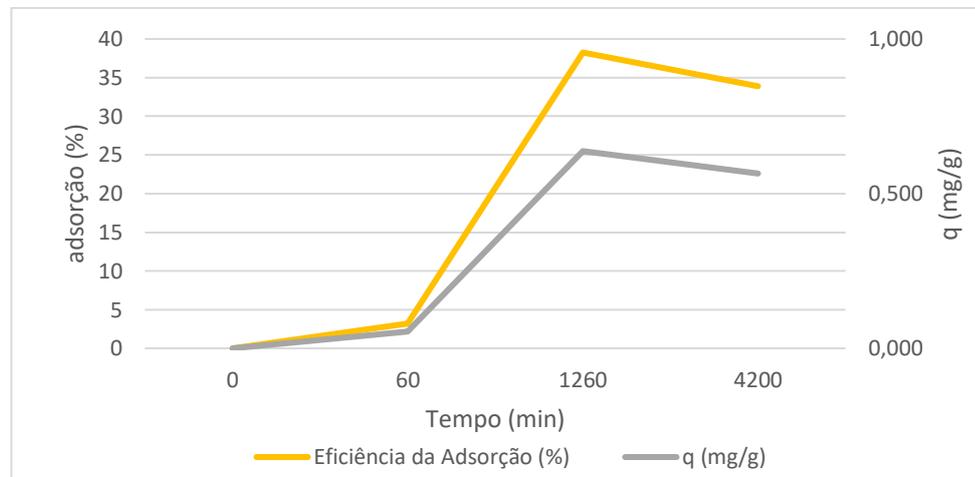
Os resultados obtidos nos experimentos realizados com o corante Tartrazina estão demonstrados nas tabelas 8, 9 e 10 e nas figuras 16, 17 e 18, para todas as concentrações previamente analisadas, sendo elas 10 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L respectivamente.

Tabela 8 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_o) de 10 mg/L do corante

Tartrazina

Tempo (min)	abs (nm)	Concentração Final (C_e, mg/L)	Remoção PA (%)	Eficiência da Adsorção (%)	q (mg/g)
0	0,434	10,000	0,000	0,000	0,000
60	0,420	9,677	3,333	3,226	0,054
1260	0,268	6,175	61,940	38,249	0,637
4200	0,287	6,613	51,220	33,871	0,565

Fonte: Autora (2023).

Figura 16 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_o) de 10 mg/L do corante Tartrazina ao longo do tempo analisado

Fonte: Autora (2023).

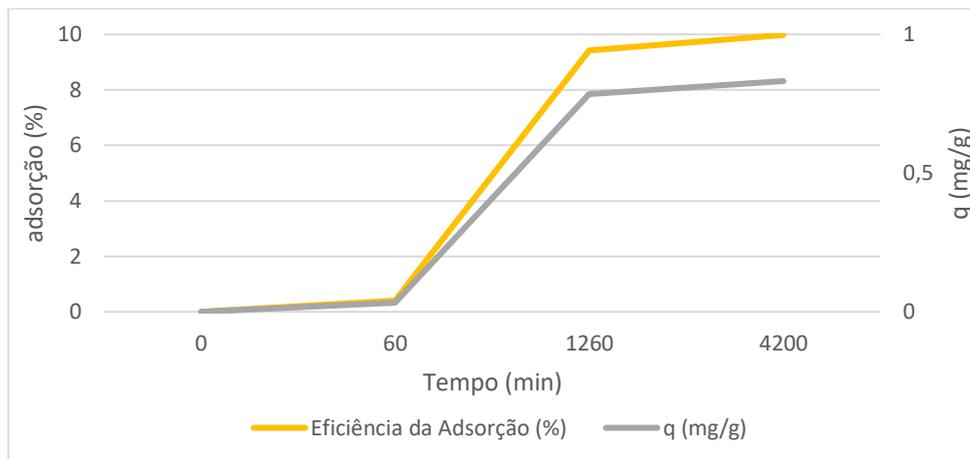
Tabela 9 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_o) de 50 mg/L do corante

Tartrazina

Tempo (min)	abs (nm)	Concentração Final (C_e, mg/L)	Remoção PA (%)	Eficiência da Adsorção (%)	q (mg/g)
0	1,984	50,000	0,000	0,000	0,000
60	1,976	49,798	0,405	0,403	0,034
1260	1,797	45,287	10,406	9,425	0,786
4200	1,786	45,010	11,086	9,980	0,832

Fonte: Autora (2023).

Figura 17 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 50 mg/L do corante Tartrazina ao longo do tempo analisado



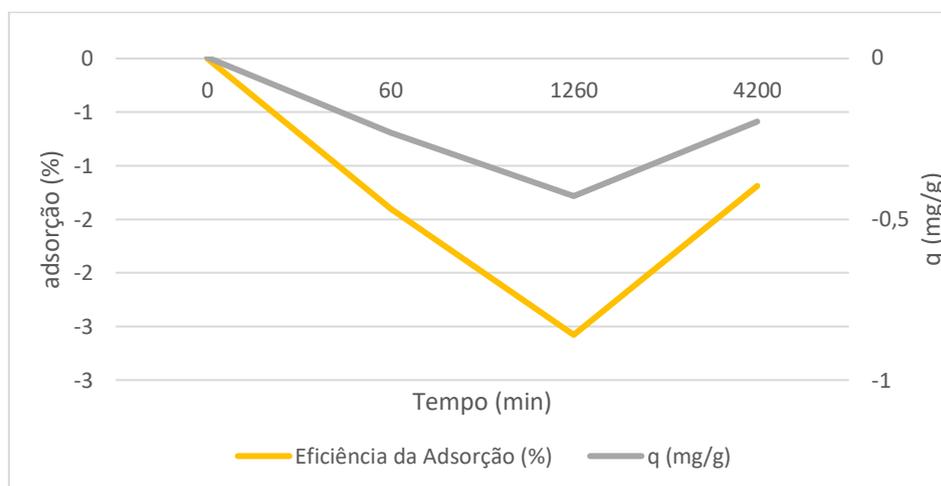
Fonte: Autora (2023).

Tabela 10 – Resultados obtidos utilizando a concentração inicial (C_0) de 100 mg/L do corante Tartrazina

Tempo (min)	abs (nm)	Concentração Final (C_e , mg/L)	Remoção PA (%)	Eficiência da Adsorção (%)	q (mg/g)
0	2,812	100,000	0,000	0,000	0,000
1	2,851	101,405	-0,014	-1,405	-0,234
21	2,884	102,579	-0,025	-2,579	-0,430
70	2,845	101,192	-0,012	-1,192	-0,199

Fonte: Autora (2023).

Figura 18 – Curvas da eficiência e capacidade de adsorção para a concentração inicial (C_0) de 100 mg/L do corante Tartrazina ao longo do tempo analisado



Fonte: Autora (2023).

Os estudos realizados com o corante Tartrazina demonstraram uma menor capacidade de adsorção por parte do microplástico de PA, quando comparados com os resultados obtidos para o corante Ponceau, sendo que o teste realizado utilizando a concentração inicial (C_o) de 100 mg/L de Tartrazina não demonstrou capacidade de adsorção. Visando esses resultados, foi selecionado o corante Ponceau, sendo a concentração de 10 mg/L utilizada nas análises experimentais.

5.3 Análise Experimental

As análises experimentais foram realizadas utilizando o corante Poceau e a mesma metodologia descrita no item 4.3.3.2 e demonstrada na Figura 9, tendo como parâmetros os valores indicados na Tabela 4. Para uma análise mais realista e melhor avaliação dos dados, a concentração de microplástico foi reduzida, sendo utilizadas 2 g/L e 4 g/L, os resultados obtidos para cada amostra respectivamente estão demonstrados a seguir. Vale ressaltar que para ambos os experimentos, foram fixados determinados parâmetros iniciais, sendo eles descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros fixados para a análise experimental de adsorção.

Parâmetros de adsorção	
Concentração do corante (mg/L)	10
pH da solução	5,80
Dosagem de PA (g/L)	2 e 4
Temperatura (°C)	25
Agitação (rpm)	150
Volume da solução (L)	0,10
Períodos das coletas (min)	45; 90; 180; 360; 1440; 2880; 4320; 5760; 7200 e 7290

Fonte: Autora (2023).

5.3.1 Concentração de 2 g/L de Poliamida

A seguir estão demonstrados os resultados obtidos a partir da análise dos experimentos utilizando o corante Ponceau com concentração de 10 mg/L de corante, acrescidas de 2 g/L do microplástico de poliamida prístino.

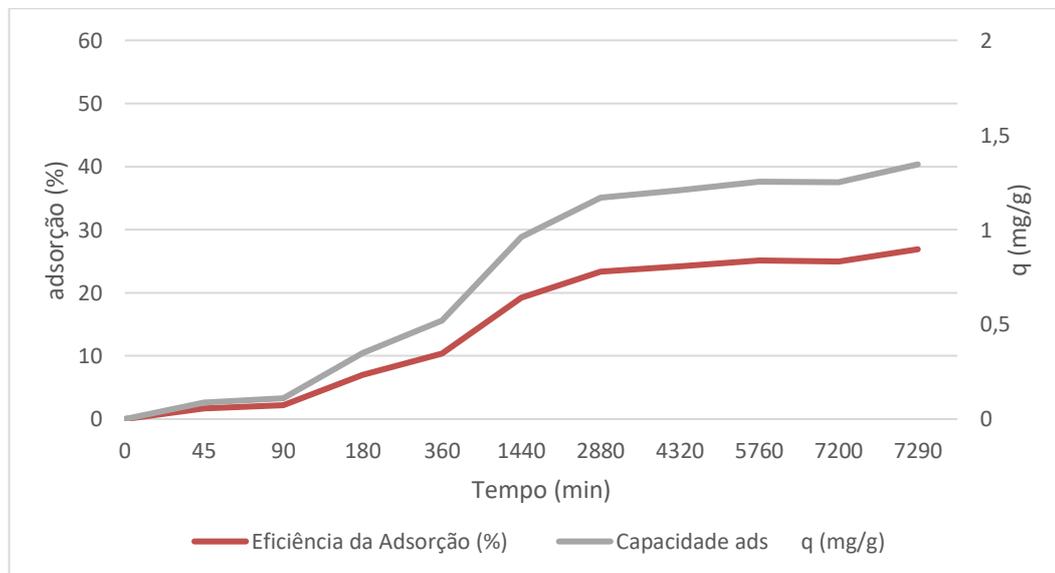
Para a análise realizada utilizando esta concentração, é possível verificar que a reação iniciou o equilíbrio na coleta realizada a partir de 2880 minutos de contato agitado e o microplástico demonstrou grande capacidade de adsorção do corante em questão, alcançando 1,35 mg de corante adsorvido por grama de microplástico e uma eficiência de adsorção de 26,90% como pode ser observado através da Tabela 12 e da Figura 19.

Tabela 12 – Resultados obtidos na análise de adsorção com 2 g/L de PA

Tempo (min)	abs (nm)	Conc. Final (C_e, mg/L)	Remoção (%)	Eficiência da Adsorção (%)	Capacidade Ads. (q, mg/g)
0	0,368	10,000	0,000	0,000	0,000
45	0,362	9,828	1,751	1,721	0,086
90	0,360	9,783	2,222	2,174	0,109
180	0,342	9,302	7,498	6,975	0,349
360	0,330	8,958	11,628	10,417	0,521
1440	0,297	8,080	23,767	19,203	0,960
2880	0,282	7,663	30,496	23,370	1,168
4320	0,279	7,581	31,900	24,185	1,209
5760	0,276	7,491	33,495	25,091	1,254
7200	0,276	7,500	33,333	25,000	1,250
7290	0,269	7,310	36,803	26,902	1,345

Fonte: Autora (2023).

Figura 19 – Curvas da eficiência e da capacidade de adsorção para a concentração de 2 g/L de microplástico de PA



Fonte: Autora (2023).

5.3.2 Concentração de 4 g/L de Poliamida

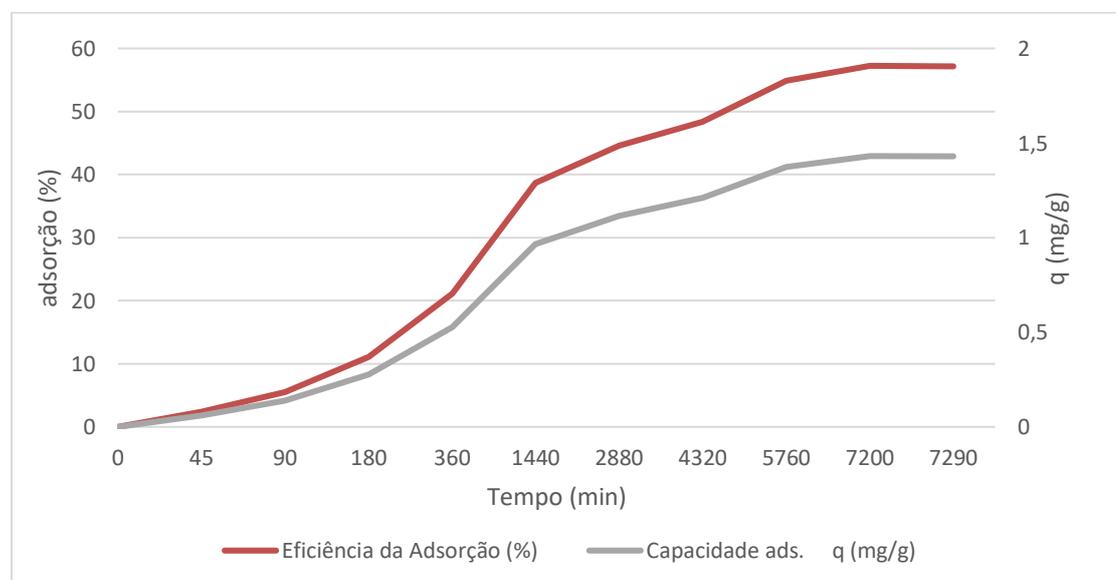
Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados utilizando a concentração de 4 g/L de microplástico de PA prístino estão demonstrados abaixo, para os mesmos parâmetros e mesma concentração do corante Ponceau utilizados no item 5.3.1.

Tabela 13 – Resultados obtidos na análise de adsorção com 4 g/L de PA

Tempo (min)	abs (nm)	Conc. Final (C_e , mg/L)	Remoção (%)	Eficiência da Adsorção (%)	Capacidade Ads. (q, mg/g)
0	0,368	10,000	0,000	0,000	0,000
45	0,359	9,764	2,412	2,355	0,059
90	0,348	9,447	5,848	5,525	0,138
180	0,327	8,895	12,424	11,051	0,276
360	0,290	7,889	26,751	21,105	0,528
1440	0,226	6,132	63,072	38,677	0,967
2880	0,204	5,543	80,392	44,565	1,114
4320	0,190	5,163	93,684	48,370	1,209
5760	0,166	4,511	121,687	54,891	1,372
7200	0,157	4,275	133,898	57,246	1,431
7290	0,158	4,284	133,404	57,156	1,429

Fonte: Autora (2023).

Figura 20 – Curvas da eficiência e da capacidade de adsorção para a concentração de 4 g/L de microplástico de PA



Fonte: Autora (2023).

A partir do experimento realizado com a concentração de 4 g/L de microplástico de PA, é possível observar que a eficiência da adsorção foi levemente maior que o dobro da concentração contendo 2g/L. Fica evidente também que o equilíbrio teve início apenas a partir da coleta realizada após 7200 minutos de contato agitado, um período consideravelmente mais longo que o anterior, embora a velocidade da reação já houvesse reduzido após 1440 minutos de contato. Todavia, a capacidade de remoção se manteve conforme o esperado, com 1,43 miligramas de corante removido por grama de microplástico.

Em vista das análises experimentais realizadas, é possível perceber que a quantidade de microplástico na solução interfere diretamente na velocidade da reação, onde a maior concentração de MP demandou maior tempo de contato agitado até alcançar o equilíbrio e influencia também na eficiência do processo, sendo a menor quantidade de microplástico associada a uma menor taxa de adsorção. Podendo-se observar na Tabela 14 os valores finais adquiridos.

Tabela 14 – Comparação entre os resultados experimentais obtidos para as duas concentrações de microplástico utilizadas

Concentração de MP (g/L)	2	4
Período até o equilíbrio (min)	2880	7200
Eficiência da adsorção (%)	26,90	57,20
Capacidade de adsorção (mg/g)	1,34	1,43

Fonte: Autora (2023).

5.4 Estudos da cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, bem como o modelo de difusão intrapartícula, foram aplicados aos resultados finais com a intenção de ajustar e possibilitar a análise dos mecanismos envolvidos na reação de adsorção ocorrida.

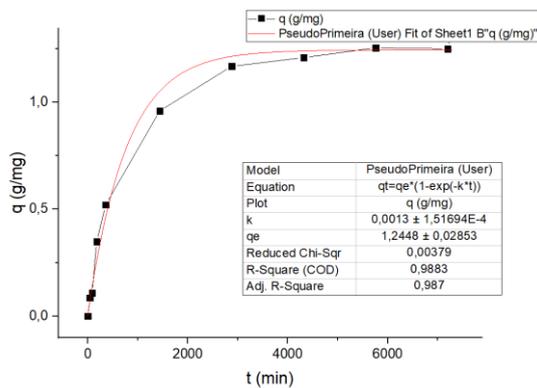
Para uma melhor avaliação e compreensão dos modelos cinéticos, foi utilizado o software Origin Pro 2018®, que auxiliou na geração das curvas cinéticas e do ajuste do coeficiente de correlação da reta (R^2), possibilitando a análise dos dados ajustados. As curvas cinéticas obtidas através do software estão demonstradas nas figuras de 9 a 14 para as

concentrações de 2 g/L e 4 g/L de microplástico utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris respectivamente.

5.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

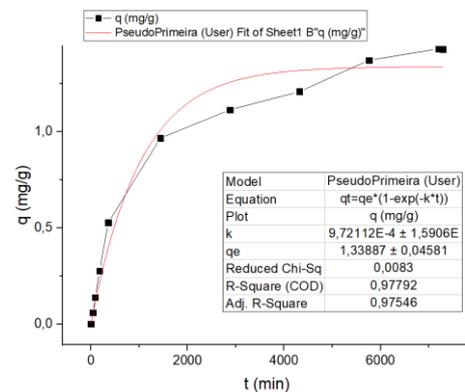
O modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren foi uma das primeiras equações desenvolvidas para a adsorção em superfícies sólidas considerando o sistema de adsorção sólido-líquido, este se baseia na capacidade de adsorção dos sólidos e permite realizar uma análise simples da cinética de adsorção avaliando os primeiros minutos de contato (NASCIMENTO et al, 2020). Ademais, segundo Oliveira, Coelho e Melo (2018), o modelo define a velocidade da adsorção (K) ao relacionar a diferença de concentração na saturação com o número de sítios ativos do sólido.

Figura 21 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren para a concentração de 2 g/L de PA



Fonte: Autora (2023).

Figura 22 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren para a concentração de 4 g/L de PA

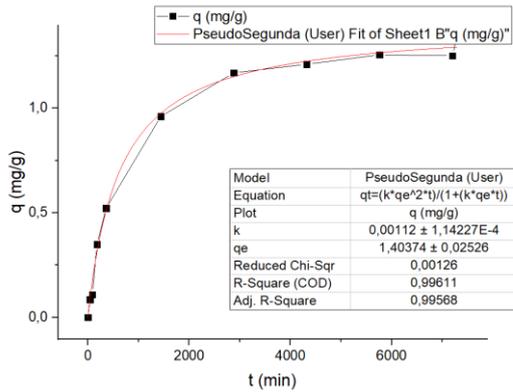


Fonte: Autora (2023).

5.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

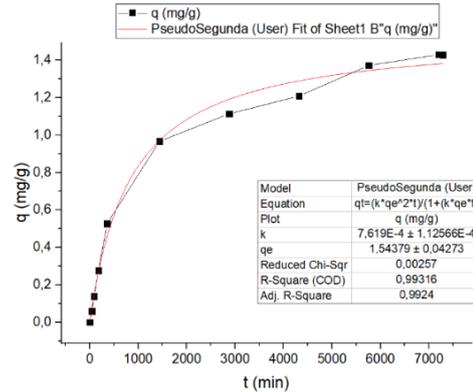
O modelo de pseudo-segunda ordem é um modelo empírico e como o modelo de Lagergren, proporciona uma análise simples da cinética da reação ocorrida, porém, avalia todo o período de contato. Se este for aplicável, a relação linear deverá apresentar valor próximo a 1 (NASCIMENTO et al, 2020).

Figura 23 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay para a concentração de 2 g/L de PA



Fonte: Autora (2023).

Figura 24 - Curva cinética obtida da equação de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay para a concentração de 4 g/L de PA

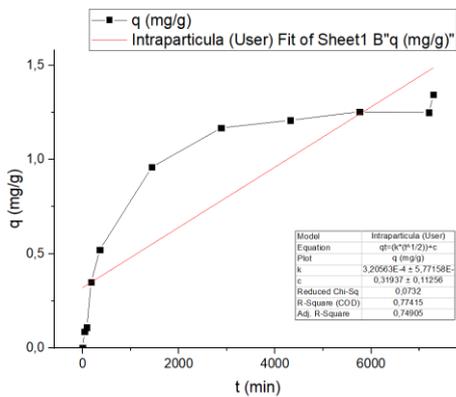


Fonte: Autora (2023).

5.4.3 Modelo de difusão intrapartícula

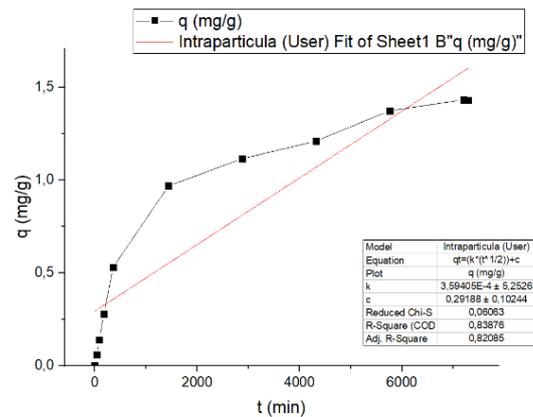
O modelo de difusão intrapartícula assume que o fator determinante da velocidade da reação é a difusão intrapartícula e que a remoção do adsorvato da solução irá variar conforme a raiz quadrada do tempo (NASCIMENTO et al, 2020).

Figura 25 - Curva cinética obtida da equação intraparticular de Weber e Morris para a concentração de 2 g/L de PA



Fonte: Autora (2023).

Figura 26 - Curva cinética obtida da equação intraparticular de Weber e Morris para a concentração de 4 g/L de PA



Fonte: Autora (2023).

5.4.4 Comparação dos resultados obtidos

A comparação entre os diferentes modelos cinéticos proporciona uma melhor avaliação acerca da reação ocorrida, sendo que os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

são mais comumente utilizados por sua simplicidade e ampla aplicação em diferentes sistemas de adsorção, enquanto o modelo de difusão intrapartícula se aplica quando o processo limitante da cinética de adsorção é a difusão intrapartícula.

Para essa comparação, foi utilizada a Tabela 15, a qual demonstra uma síntese dos resultados obtidos a partir da análise do software relacionando as equações descritas de cada modelo cinético com os resultados experimentais, de cada concentração de microplástico respectivamente. Os parâmetros descritos como “q (exp)” se referem aos valores obtidos nos ensaios experimentais, e o “q_e” aos resultados da quantidade de adsorvato removido para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, enquanto o parâmetro “c” obtido é referente à constante de resistência à difusão do modelo intrapartícula, todos em mg/g.

Tabela 15 - Comparação entre os modelos cinéticos

Concentração MP	2 g/L	4 g/L
Modelos		
q (exp)	1,3451	1,4312
Pseudo-primeira ordem		
q _e (mg/g)	1,2448	1,3390
K ₁ (mg/g.min)	0,0013	9,7211*10 ⁻⁴
R ² ajustado	0,9870	0,97546
Pseudo-segunda ordem		
q _e (mg/g)	1,4037	1,5438
K ₂ (mg/g.min)	0,0011	7,619*10 ⁻⁴
R ² ajustado	0,9957	0,9924
Difusão intrapartícula		
c (mg/g)	0,3194	0,2919
K _d (mg/g.min)	3,2056*10 ⁻⁴	3,5940*10 ⁻⁴
R ² ajustado	0,7490	0,8208

Fonte: Autora (2023).

Observando os valores de “ K_1 ” e “ K_2 ” é possível perceber que a amostra com maior concentração de microplástico obteve valores menores, demonstrando menor velocidade da reação nos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Enquanto, para o modelo intrapartícula, os valores de K_d ficaram próximos para as duas concentrações analisadas.

Os valores encontrados para o “ c ” descrevem proporcionalmente a espessura do filme que envolve o adsorvente, permitindo relacionar o mecanismo que controla a reação de adsorção com a difusão intrafilme, caso obtenha-se um alto valor. Por outro lado, se os valores do coeficiente de resistência à difusão forem próximos ou iguais a zero, o controle da adsorção é o mecanismo de difusão intraporo. Como os valores obtidos para este modelo foram baixos, porém diferentes de zero, indica que o ajuste não passou pela origem, o que pode ser visualizado nas figuras 25 e 26, sugerindo que o processo de transferência de massa é regido por outros mecanismos que não somente a porosidade da superfície (SILVA et al, 2018; BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

Geralmente, para que o ajuste do modelo cinético seja aceito, o R^2 ajustado deve ter o valor mais próximo de 1 possível, tendo o menor erro quadrado, o que ao observar os resultados, é visto que ocorre para o modelo de pseudo-segunda ordem em ambas as amostras analisadas, sendo que, para a análise com 2 g/L de microplástico, o R^2 alcança o valor de 0,9957. O modelo de pseudo-segunda ordem relaciona os locais de superfície disponíveis e indica que a quimissorção é a etapa limitante da velocidade que rege o processo de adsorção por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (VAREDA, 2023; HO; MCKAY, 1999).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizado um estudo de adsorção de corantes em microplásticos de poliamida, o qual demonstrou que o microplástico possui potencial de adsorção para ambos os corantes previamente analisados, porém a reação se mostrou mais forte com o corante Ponceau. Esse fato pode ser explicado devido aos grupos funcionais contidos no corante e às amidas presentes no microplástico selecionado, que podem resultar em uma ligação química mais forte. Essa teoria é validada quando comparamos os resultados da análise cinética, onde o modelo de pseudo-segunda ordem fornece a melhor correlação dos dados para a reação de adsorção que ocorreu entre o microplástico de poliamida prístino e o corante Ponceau, visto que o valor de R^2 foi o mais próximo de 1, chegando a 0,99568 e 0,99240 para as concentrações de 2 g/L e 4 g/L de MP respectivamente.

Para além disso, a confirmação do modelo se mostra na proximidade entre a capacidade de adsorção (q) adquirida nos dados experimentais e nos resultados encontrados (q_e) a partir do modelo aplicado, possibilitando confirmar que os dados experimentais foram melhor expressados pelo modelo de pseudo-segunda ordem e pela quimissorção. É perceptível também que a reação ocorrida na amostra contendo uma menor concentração de microplástico (2 g/L) obteve maiores valores de velocidade demandando menor tempo até alcançar o equilíbrio. De qualquer forma, ao observar os gráficos gerados, vê-se que o melhor ajuste ocorreu para esta amostra.

Fica evidente a necessidade de se reduzir os plásticos do ambiente, visto que eles possuem grande capacidade de adsorver diferentes compostos e carrega-los por longas distâncias, durante um amplo período de tempo e ainda há a possibilidade de ocorrer a dessorção, soltando os compostos adsorvidos em locais remotos e contaminando diferentes biotas. Fora a sua ingestão, que gera diversos efeitos adversos à saúde.

Está claro que a poliamida é capaz de adsorver uma grande concentração de corante e que a velocidade do equilíbrio de adsorção está diretamente relacionada com a quantidade de microplásticos e com a concentração dos corantes na solução. Se aplicada esta relação à realidade dos corpos hídricos, é incontestável a urgência em desenvolver tecnologias eficientes para a remoção de corantes dos efluentes e difundir a sua utilização, bem como desenvolver a conscientização acerca da não utilização e da minimização da geração de resíduos plásticos, do seu correto descarte e da reciclagem do material.

7 TRABALHOS FUTUROS

É inegável que os sistemas de água doce possuem diferentes características que vão se alterando ao longo do tempo, além do fato de haver diferentes poluentes combinados. Portanto, para uma simulação mais realista é sugerido que os próximos trabalhos levem em consideração essas inconstâncias ambientais, os diferentes poluentes lançados simultaneamente e ainda a reação de dessorção que pode ocorrer, quando os poluentes são liberados pelos microplásticos. Para isso, os trabalhos futuros podem abranger:

- Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);
- Isotermas de adsorção;
- Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Análises de outros modelos cinéticos;
- Estudo de adsorção com diferentes poluentes associadamente;
- Estudos da dessorção em microplásticos.

REFERÊNCIAS

- ALFONSO, M., B. et al. Continental microplastics: Presence, features, and environmental transport pathways. **Science of the Total Environment**, v. 799, 2021.
- ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, ed. 8, p. 1596–1605, 2011.
- ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1977–1984, 2009.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1347–1361, 2005.
- BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 16–23, 2014.
- BENKHAYAA, S.; RABETB S. M.; HARFIA, A. E. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, 2020.
- BERTOLINI, C., R., T.; FUNGARO, A., D. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. **3º International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo, Brazil, 2011.
- BURGESS, R., M.; HO, K., T. The Challenge: Microplastics in the aquatic environment—Perspectives on the scope of the problem. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 9, p. 2259–2265, 2017.
- CARVALHO, de M., E., T.; FUNGARO, A., D.; IZIDORO, C., de J. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, 2010.
- COX, K. D. et al. Human Consumption of Microplastics. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 7068–7074, 2019.
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.
- DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Dissertação (Mestrado em controle de qualidade) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.
- EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R. C.; ALDRIDGE, D. C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water Research**, v. 75, p. 63–82, 2015.
- ENGLER, R., E. The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 12302–12315, 2012.

ERNEST, T.; POPP, R.; ELDIK, R.; Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. *Talanta*, v. 53, p. 347–357, 2000.

ESTAHBANATI, S.; FAHRENFELD, N. L. Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, v. 162, p. 277–284, 2016.

FAHRENFELD, N., L. et al. Source tracking microplastics in the freshwater environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 112, p. 248–254, 2019.

FU, L. et al. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 217, n. 112207, 2021.

Fundação Heinrich Böll. **ATLAS DO PLÁSTICO: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos**. Primeira edição, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <<https://br.boell.org/pt-br>> Acesso em: 31 out. 2022.

GHALKHANI, M. et al. Recent advances in Ponceau dyes monitoring as food colorant substances by electrochemical sensors and developed procedures for their removal from real samples. *Food and Chemical Toxicology*, v. 161, 2022.

GODOY, V. et al. The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, v. 255, part 3, 2019.

GORNI, A. A. Introdução aos plásticos. *Revista Plástico Industrial*, v. 10, n. 09, 2003.

GREGORY, M. Plastic ‘scrubbers’ in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Marine Pollution Bulletin*, v. 32, p. 867-871, 1996.

GULMINE, J. V. et al. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, v. 21, p. 557–563, 2002.

GUO, Y.; WU, P. FTIR spectroscopic study of the acrylamide states in AOT reversed micelles. *Science Direct, Journal of Molecular Structure*, p. 31–37, 2008.

GUPTA, V. K. et al. Removal of the hazardous dye — Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering*, v. 31, p. 1062–1067, 2011.

HEISTER, K. How accessible is the specific surface area of minerals? A comparative study with Al-containing minerals as model substances. *Geoderma*, v. 263, p. 8–15, 2016.

LI, J.; ZHANG, K.; ZHANG, H. Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 460–467, 2018.

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

HO, S. Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, ed. 2, p. 115–124, 1998.

Ji, J. et al. Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 270, 2020.

LEULESCU, M. et al. Ponceau 4R azoic red dye: Thermal behavior, optical anisotropy and terahertz spectroscopy study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 2091–2101, 2019.

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

LI, J.; ZHANG, K.; ZHANG, H. Adsorption of antibiotics on microplastics. **Environmental Pollution**, v. 237, 460–467, 2018.

LIN, L. 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**, v. 140, p. 339–347, 2020.

LIU, X. et al. Sorption behaviors of tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecanes on polypropylene microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 581–586, 2018.

MOTA, R. A. de A. **Espectros de Infravermelho** – Interpretação básica das transmitâncias para uma análise qualitativa. Gama, DF. UNICEPLAC, 2022.

MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. Prolonged use of the food dye tartrazine (FD&C yellow n°5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, 2007.

MURPHY, F. et al. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 11, p. 5800–5808, 2016.

NASCIMENTO, do F. R. et al. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. ed 2. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2020.

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Summary for CID 164825, Tartrazine**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tartrazine>> Acesso em: 12 dez 2022.

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Summary for CID 17466, Ponceau 4R**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ponceau-4R>> Acesso em 12 dez 2022.

NGUYEN, T. A.; JUANG, R. S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 109–117, 2013.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 1168–1176, 2008.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplásticos: Contaminantes de Preocupação Global no Antropoceno. **Revista Virtual Química**, v. 10, n. 6, p. 1968–1989, 17 dez. 2018.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v.23, n.4, 2018.

OLIVEIRA, F. M. de. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. **Tecnologias em pesquisa: Ciências exatas e biológicas**, v. 1, 2017.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Review: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 73–84, 2007.

PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Analysis and Prevention of Microplastics Pollution in Water: Current Perspectives and Future Directions. **American Chemical Society - ACS Omega**, v. 4, p. 6709–6719, 2019.

PRATA, J. C. et al. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, p. 716–724, 2009.

RIGUETO, C. V. T. et al. Filmes adsorventes a base de gelatina e nanotubos de carbono para remoção do corante amarelo Tartrazina e Diclofenaco de Sódio. *In*: WEB ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1., 2021. **Anais eletrônicos** [...] Evento Online, 2021. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Cesar-Tonicioli-Rigueto/publication/353050201_FILMES_ADSORVENTES_A_BASE_DE_GELATINA_E_NANOTUBOS_DE_CARBONO_PARA_REMOCAO_DO_CORANTE_AMARELO_TARTRAZINA_E_DICLOFENACO_DE_SODIO/links/60f0bf3d16f9f3130087544c/FILMES-ADSORVENTES-A-BASE-DE-GELATINA-E-NANOTUBOS-DE-CARBONO-PARA-REMOCAO-DO-CORANTE-AMARELO-TARTRAZINA-E-DICLOFENACO-DE-SODIO.pdf> Acesso em: 08 jan. 2023.

RODRIGUES, J. P. et al. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 111, p. 252–260, 2019.

ROMEO, T. et al. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, p. 358–361, 2015.

SALEH, T. A.; ALI, I. Synthesis of polyamide grafted carbon microspheres for removal of rhodamine B dye and heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 5361–5368, 2018.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 6245–6278, 2019.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307–313, 2004.

SHAKIBA, M. et al. Nylon — A material introduction and overview for biomedical applications. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, p. 3368–3383, 2021.

SILVA, da J. E. et al. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual Química**, v. 10, n. 5, 2018.

SINGH, S. P. et al. Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes. **Desalination**, v. 282, p. 78–86, 2011.

SUPRIYA, S. et al. Carbon nanospheres obtained from carbonization of bio-resource: A catalyst free synthesis. **ScienceDirect**, Materials Today: Proceedings, v. 5, p. 2907–2911, 2018.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Tokyo: Kodansha LTD; Amsterdam: **Elsevier Science Publishers B. V.**, v. 25, 1990.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic Degradation of Commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327–333, 2000.

TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural toxicity study of Ponceau 4R administered to mice in the diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, p. 1651–1658, 2006.

THUSHARI, G. G. N.; SENEVIRATHNA, J. D. M. Plastic pollution in the marine environment. **Heliyon**, v. 6, ed. 8, 2020.

TORRES, F. G. et al. Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. **Science of the Total Environment**, v. 757, 2021.

VAREDA, P. J. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 376, 2023.

VICENTE, A. J. Materiais plásticos de engenharia e suas aplicações (Poliamida e Poliacetal). **Monografia em Produção de Plásticos, FATEC – São Paulo, SP.** [s.n], 2009.

VIEIRA, M. R. Os principais parâmetros monitorados pelas sondas multiparâmetros são: pH, condutividade, temperatura, turbidez, clorofila ou cianobactérias e oxigênio dissolvido. **Agência Nacional das Águas – ANA**, 2019.

WALDMAN, W. R.; RILLIG, M. C. Microplastic Research Should Embrace the Complexity of Secondary Particles. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 13, p. 7751–7753, 2020.

WALLER, C. L. et al. Microplastics in the Antarctic marine system: An emerging area of research. **Science of the Total Environment**, v. 598, p. 220–227, 2017.

WANG, W.; WANG, J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. **Chemosphere**, v. 193, p. 567–573, 2018.

WINDSOR, F. M. et al. Microplastic ingestion by riverine macroinvertebrates. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 68–74, 2019.

XIA, Y. et al. Strong influence of surfactants on virgin hydrophobic microplastics adsorbing ionic organic pollutants. **Environmental Pollution**, v. 265, part B, 2020.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, ed. 1, p. 25–34, 2005.

YOU, H. et al. Adsorption–desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 167, n. 112287, 2021.

ZHAO, J. et al. A comparative evaluation of coal specific surface area by CO₂ and N₂ adsorption and its influence on CH₄ adsorption capacity at different pore sizes. **Fuel**, v. 183, p. 420–431, 2016.