

Adsorção dos Metais Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em Microplástico Polietileno Tratado com Peróxido de Hidrogênio

Adsorption of Metals Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} onto Hydrogen Peroxide-Treated Polyethylene Microplastics

Joaquim R. de Vasconcelos Neto,^{a,*} Antonia Mayza M. França,^a Diego Q. Melo,^b Ronaldo F. Nascimento,^a Carla B. Vidal,^c André H. B. de Oliveira^a

^a Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, CEP 60440-900, Fortaleza-CE, Brasil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Campus Petrolina Zona Rural, PE 647, km 22, PISNC N-4, CEP 56302-970, Petrolina-PE, Brasil

^c Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química e Biologia e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, CEP 80230-901, Curitiba-PR, Brasil

*E-mail: Joaquim.r.vasconcelos@gmail.com

Recebido: 19 de Dezembro de 2022

Aceito: 26 de Janeiro de 2024

Publicado online: 21 de Fevereiro de 2024

Microplastics, particularly polyethylene particles, have garnered increasing attention due to their prevalence in aquatic environments and potential to interact with various contaminants. This study investigates the adsorption behavior of metal cations (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+}) onto polyethylene microplastics. The primary objective is to evaluate the capacity of microplastics to adsorb metal ions in aquatic ecosystems, consequently exacerbating their polluting potential. Adsorption kinetics and isotherms were examined using a batch system, shedding light on the interaction dynamics between metal cations and hydrogen peroxide treated microplastics. Furthermore, characterization analyses including Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were conducted to elucidate the adsorption mechanisms. Results revealed that while microplastics adsorption capacity was limited, significant interactions occurred between the metal cations, indicating the potential for these materials to act as carriers of chemical contamination. The primary observed adsorption mechanism involved electrostatic interactions between the metal cations and the hydroxyl functional groups formed through peroxide oxidation. This research advances the understanding of the intricate interplay between hydrogen peroxide-treated polyethylene microplastics and metal cations, highlighting their potential as conduits for chemical contamination in aquatic ecosystems. By shedding light on the specific mechanisms underpinning adsorption, this study underscores the importance of considering microplastics' interactions with pollutants when assessing environmental risks.

Keywords: Hydrogen peroxide-treated microplastics; metal cations; kinetics; isotherms.

1. Introdução

O plástico tornou-se um material indispensável à vida humana, sendo bastante versátil, principalmente, por ser um material leve, durável, barato e maleável, e, portanto, amplamente utilizado em vários setores da sociedade (agricultura, embalagens, automotivo, construção civil, medicina, entre outros).^{1,2} O polietileno (PE) é um dos plásticos mais utilizados na sociedade e é frequentemente observado em ambientes aquáticos costeiros, como resultado de sua incorreta disposição.³⁻⁶

Nas últimas décadas, a contaminação por plásticos, e, em especial, por microplásticos (MPs), partículas com tamanho menor que 5 mm, tornou-se uma das principais preocupações ambientais, devido à sua natureza persistente e aos riscos associados ao meio ambiente e à saúde humana. A fonte desses MPs pode ser de plásticos originalmente sintetizados em escala micrométrica para aplicações específicas (MPs primários) ou de resíduos plásticos maiores degradados ambientalmente por diversos agentes ou rotas, como radiação solar, forças mecânicas e ação microbiana (MPs secundários).^{7,8}

Os MPs representam uma ameaça à biota marinha devido sua ingestão, uma vez que podem ser confundidos por estes com plânctons,⁹ sendo encontrados constantemente em tratamentos digestivos de espécies como, peixes,^{10,11} cetáceos,¹² moluscos¹³, zooplânctons.¹³ Esses polímeros podem bloquear o sistema digestivo por completo ou causar efeitos não desejados em seu comportamento alimentar, prejudicando a reprodução e crescimento de organismos marinhos, além de serem capazes de adsorver ou absorver substâncias nocivas aos seres vivos,¹⁴ os quais podem ser transportados ao longo da cadeia alimentar, impactando diretamente os seres humanos.¹⁵

Os MPs são polímeros sintéticos de caráter orgânico, hidrofóbicos, que apresentam grande área superficial e grande tendência a interagir com microorganismos. Essas características proporcionam

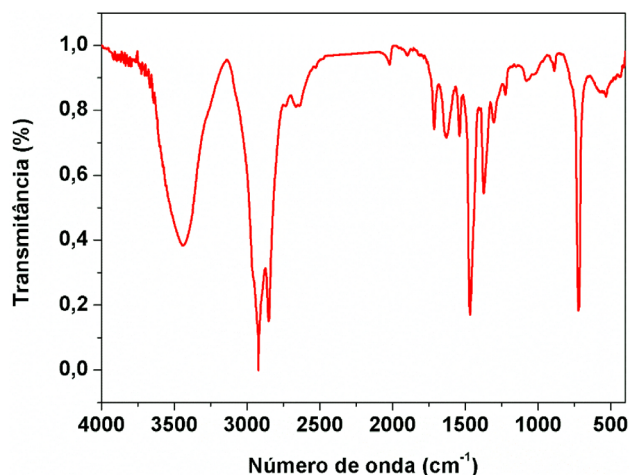


Figura 1. Espectro infravermelho do polietileno de referência após tratamento com peróxido de hidrogênio

aos MPs capacidade de reter poluentes através de processos de adsorção. Os MPs podem conter, além de aditivos, como pigmentos e estabilizadores oriundos do processo industrial,¹⁶ pesticidas,^{17,18} fármacos;¹⁹ contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)^{17,18}, bifenilas policloradas (PCBs),^{17,18,20} metais tóxicos²¹⁻²³ dentre outros.²⁴

Metais tóxicos, tais como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , representam grande risco a saúde humana devido sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação nos organismos, além de difícil eliminação desses poluentes dos ambientes aquáticos.²⁵⁻²⁸ Esses íons metálicos são frequentemente encontrados em diversos compartimentos ambientais, tais como água, solo e sedimentos, e suas fontes de contaminação estão normalmente associadas as atividades humanas, ou devido a processos naturais, tais como intemperismo de rochas, erosão dos solos e arraste pelas águas pluviais.^{1, 21-23}

O Pb^{2+} está entre os quatro íons metálicos considerados de maior impacto biotóxico.²⁶ O contato com esse metal pode ocorrer por meio da ingestão de água e alimentos contaminados e, também, por via aérea, podendo levar a infertilidade, náuseas e anormalidades na formação de fetos.²⁷ O Cu^{2+} é um dos micronutrientes essenciais para animais e plantas.²⁸ Todavia, concentrações elevadas desse metal podem causar problemas na visão e no fígado, diarreia, vômito, náuseas, icterícia, câimbras no estômago dentre outros.²⁹ O Ni^{2+} também é um metal carcinogênico que pode ser assimilado por meio de água e alimentos contaminados e em menor proporção, por meio da derme, podendo gerar vômito, diarreia, náuseas, edema e dermatite de pele e câncer de pulmão. O Cd^{2+} causa efeitos mutagênicos e cancerígenos, perturbações endócrinas, desequilíbrio do cálcio no sistema biológico, hipertensão arterial e toxicidade renal.³⁰

Com base no exposto, estudos que investigam a associação entre os MPs e outros contaminantes, como os metais tóxicos, são essenciais, uma vez que permitem avaliar o os MPs como potenciais vetores de contaminação.

Assim, o presente estudo avaliou a adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em microesferas comerciais de polietileno.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e soluções

As microesferas brancas comerciais de polietileno, utilizadas no presente trabalho, foram obtidas pela empresa Paraíso das Essências (São Paulo, SP), as quais são comercialmente utilizadas em produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. O material já se encontrava fracionado na faixa granulométrica entre 200 e 100 μm . Para a eliminação de possível matéria orgânica presente no PE, foi realizado um tratamento com peróxido de hidrogênio (30%) por 5 minutos e, após esse tempo, o material foi lavado com água deionizada, filtrado e seco em estufa a 40 °C.³¹

Os sais de metais utilizados para a preparação da solução estoque mono e multielementar foram: níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e cádmio ($Cd(NO_3)_2$) de grau analítico VETEC. Para a correção do pH, ácido acético (CH_3COOH) e acetato de sódio (CH_3COONa) foram utilizados. As soluções foram preparadas em água ultrapura e a determinação da concentração de íons metálicos remanescentes em solução pré e pós testes de adsorção foi realizada por intermédio do espectrofotômetro de absorção atômica de chama modelo VARIAN 24ZOFs.

2.2. Caracterização dos MPs

A caracterização do MP PE utilizado como referência no estudo foi verificada por meio das técnicas: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento FT-IR Prestige da Shimadzu. Informações acerca da morfologia das microesferas de polietileno foram adquiridas através da MEV (FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBSD), em que a amostra foi previamente metalizada com ouro. O modelo do espectrômetro utilizado foi o ZSXMini – II Rigaku. Para análise de TG foi utilizada uma termobalança modelo TGA-60H da marca Shimadzu, em que 10 mg do MP foi acondicionada em um porta-amostra de alumina, na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e atmosfera de ar com fluxo de 40 mL min^{-1} .

2.3. Cinética de adsorção

Para os estudos cinéticos, experimentos de adsorção variando o tempo de 0 a 600 min foram conduzidos, em que 0,2 g do adsorvente foram adicionados a 25 mL de uma solução multielementar de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} na concentração

de 0,03 mmol L⁻¹ em frascos cônicos de 125 mL. Foi utilizado pH 3,0 com velocidade de agitação de 200 rpm. Todos os testes foram realizados em triplicata. A capacidade de adsorção (q) foi calculada usando a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (1)$$

onde: C_i e C_f representam as concentrações inicial e final (mmol. L⁻¹), respectivamente, dos cátions dos metais remanescentes em solução; V o volume da solução (L), contendo os cátions metálicos e m a massa do material adsorvente (g) utilizado em um experimento em batelada.

A fim de estudar a contribuição dos parâmetros de transferência de massa no processo, foi utilizado o modelo de difusão em sólidos homogêneos (*Homogeneous Solid Diffusion Model - HSDM*), o qual descreve a transferência de massa em uma partícula amorfa, esférica e homogênea para um sistema unidirecional, desprezando a transferência externa. Neste modelo a difusão intrapartícula limita a etapa cinética, e pode ser descrita pela Equação 2.³²

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

Considerando um processo em banho finito (batelada), no qual a esfera adsorvente, inicialmente, está livre da solução, e a concentração de soluto na superfície sólida permanece constante, a Equação 2 pelo método de separação de variáveis, resultando na Equação 3.³³

$$\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left(\frac{-D_s n^2 \pi^2 t}{R^2} \right) \quad (3)$$

onde R é o raio da partícula (mm) e D_s o coeficiente de difusividade (mm²/h). Para obter o valor médio de q em uma partícula esférica, \bar{q} foi utilizada a Equação 4, onde q(r) representa o valor da concentração na fase sólida variando com a posição radial r em um tempo t. A inserção da solução para q(r) na Equação 3 resulta na Equação 5 em que q_∞ é a capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio.³³

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r) r^2 dr \quad (4)$$

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(\frac{-D_s n^2 \pi^2 t}{R^2} \right) \quad (5)$$

Para os tempos iniciais (q/q_∞ < 0,3), a última equação pode ser reescrita:

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 6 \left(\frac{D_s t}{R^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + L \right] \quad (6)$$

Assim, um gráfico de $\frac{\bar{q}}{q_\infty}$ vs. t² deve dar origem a uma

reta de inclinação $6 \left(\frac{D_s}{\pi R^2} \right)^{1/2}$ a partir do qual D_s pode ser determinado. Foram empregados os perfis de concentração obtidos nos ensaios cinéticos (concentração dos íons metálicos no líquido vs. tempo), \bar{q} e q_∞ foram determinados a partir da Equação 1.

2.4. Isoterma de adsorção

Os experimentos de isoterma de equilíbrio de adsorção são importantes para a compreensão dos mecanismos de adsorção envolvidos no processo, além de fornecer informações importantes sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente a uma temperatura constante.

Os testes foram realizados em triplicata, utilizando solução multielementar em pH 3,0. Foram utilizados frascos cônicos de 125 mL e a estes foram adicionados 25 mL da solução metálica e 0,2 g do polietileno após tratamento com H₂O₂, sob agitação constante de 200 rpm na seguinte faixa de concentração: 0,01 - 0,02 - 0,03 - 0,05 - 0,07 - 0,1 - 0,3 - 0,7 mmol L⁻¹ a temperatura ambiente (28 °C ± 2). Após 10 horas de agitação contínua, os frascos foram recolhidos e a solução filtrada para retirada do material adsorvente.

Os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados (Equações 7-9)³⁴⁻³⁶.

$$q_e = \frac{q_{K_f} C_e}{1 + K_f C_e} \quad (7)$$

onde, q_e expressa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mmol g⁻¹); K_L é a constante de interação adsorvato de Langmuir e adsorvente (L mg⁻¹); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol g⁻¹); C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio (mmol L⁻¹).

A equação não linear de Freundlich é descrita abaixo:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

onde, K_F: é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mmol g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}) e 1/n: é uma constante que está relacionada com a heterogeneidade da superfície.

A equação de Sips,³¹ que se originou de uma mistura entre os modelos de Langmuir e Freundlich, é apresentada a seguir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (9)$$

onde, K_s: constante da relação adsorvente-adsorvente (L mol⁻¹) e n_s: grau de heterogeneidade da superfície adsorvente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise em FTIR

Todas as bandas presentes no espectro de infravermelho apresentado na Figura 1 são consistentes com a estrutura conhecida do polietileno, com exceção da banda em 3440 cm⁻¹, a qual é atribuída a grupamentos –OH formado como produto da reação de oxidação entre o peróxido e o PE. Na região de 2920 cm⁻¹ existe uma banda que se refere à vibração de estiramento assimétrico de H–C–H para CH₂ e CH₃. Esta absorção ocorre normalmente entre 2916 e 2936 cm⁻¹. À direita, a banda de 2850 cm⁻¹ está relacionada ao alongamento vibracional simétrico da ligação H–C–H, que é comumente encontrada na faixa de 2853 ± 10 cm⁻¹. A banda de 1466 cm⁻¹ descreve a divisão angular do grupo CH₂.³⁷ A última banda acentuada a ser observada é em 720 cm⁻¹, que aparece em função da deformação angular do tipo swing, que fica evidente em cadeias de CH₂ com quatro ou mais carbonos.³⁸

3.2. Análise da MEV

As imagens da MEV estão apresentadas na Figura 2, e revelam detalhes sobre as características morfológicas do

material, que podem ajudar a entender melhor como ocorre a adsorção neste meio. É possível destacar a ausência de uma forma regular ou um arranjo tridimensional bem definido, fato que já era esperado para a amostra de PE por ser semicristalino,³⁹ conforme também reportado pelo trabalho de Santana, que avaliou o mesmo material polimérico na adsorção de pesticida organofosforado⁴⁰. Destaca-se também a ausência de poros, no entanto estruturas como fissuras ou sulcos, que poderão eventualmente alojar os adsorventes e que também contribuem para o aumento da área superficial do microplástico, podem ser observadas.

3.3. Cinética de adsorção

A Figura 3 apresenta os gráficos dos estudos cinéticos realizados, assim como os valores do coeficiente de difusão (D_s) para os diferentes metais em sistema multielementar. Os resultados indicam processo de adsorção rápido com tempo de equilíbrio em torno de 20 minutos para todos os metais, e, que apesar dos baixos valores de capacidade de adsorção encontrados, é possível indicar que há interações entre os cátions metálicos e a superfície dos microplásticos, contrariando a suposição normal de que os plásticos são inertes aos metais^{39,40}. Essa interação observada no presente trabalho pode ser atribuída as interações intermoleculares do tipo íon – dipolo, onde os cátions metálicos foram atraídos

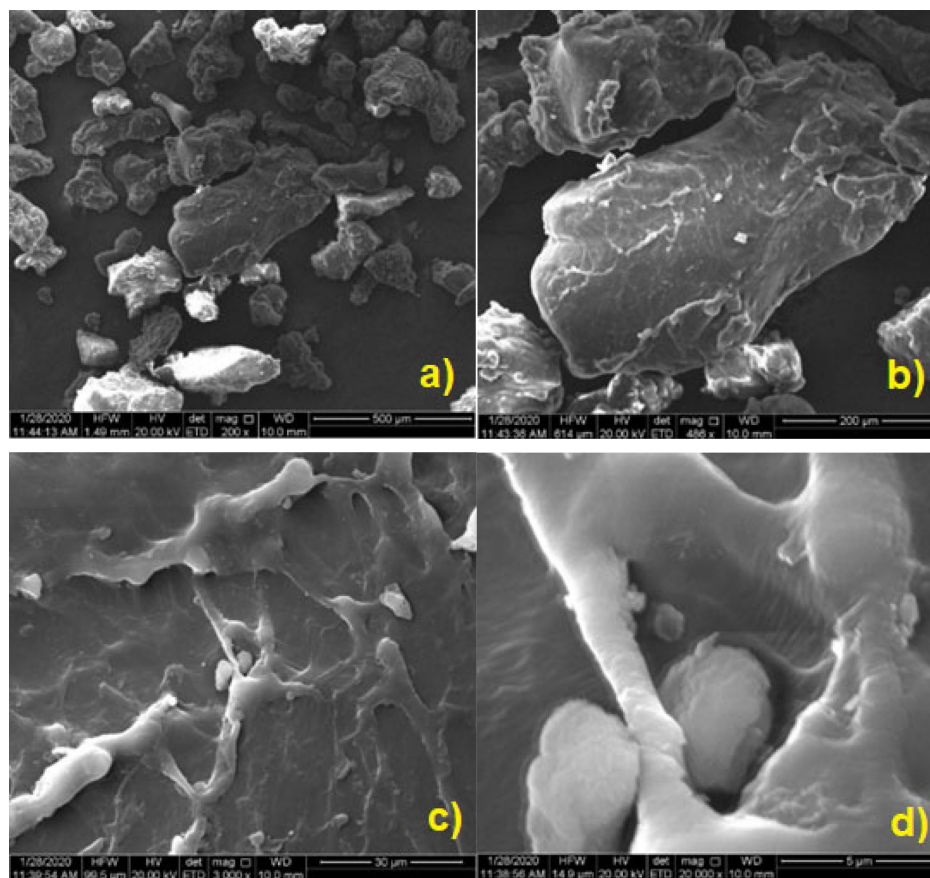


Figura 2. Microscopia eletrônica do polietileno de referência. Na sequência, as seguintes aproximações feitas: a) 200 x b) 500 x c) 3000 x e d) 20000 x

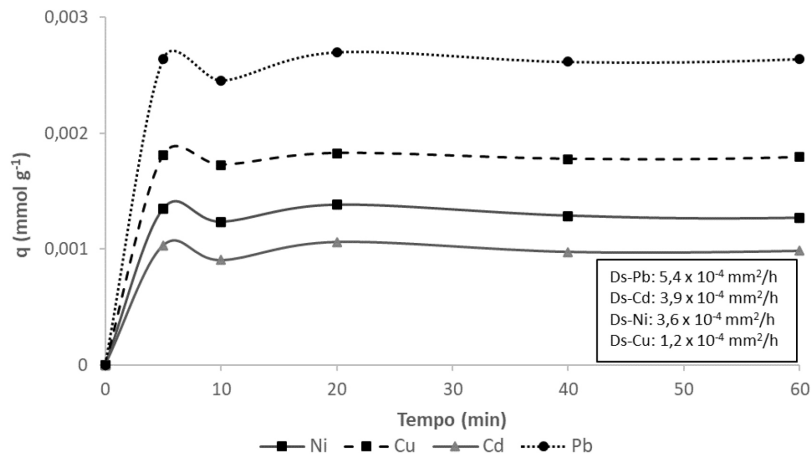


Figura 3. Cinética de adsorção multielementar para o PE após tratamento com H₂O₂.

para δ - referente ao grupamentos -OH formados nos PE após oxidação com peróxido, indicando que o tratamento com peróxido no PE antes da adsorção afetou a superfície química do material, favorecendo o processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 1. É possível observar ainda que valores de Ds seguiram a ordem Pb > Cd > Ni > Cu, indicando que a adsorção para o chumbo ocorre mais rapidamente do que para os outros metais. É sugerido que o tamanho iônico pode influenciar a facilidade com que o íon se encaixa nas cavidades ou sítios da superfície do adsorvente. O íon Pb²⁺ com 1,20 angstroms (Å) tem um raio iônico relativamente maior em comparação com outros íons metálicos, como Cd²⁺ (0,97 Å), Ni²⁺ (0,83 Å) e Cu²⁺ (0,73 Å).

Esse tamanho maior pode permitir que os íons ocupe espaços em superfícies porosas e/ou grupos funcionais do adsorvente com maior facilidade, resultando em uma adsorção mais eficaz. Resultados semelhantes foram encontrados por outros trabalhos.^{29,30}

3.4. Isotherma de adsorção

A Figura 4 apresenta os valores experimentais e teóricos (obtidos dos modelos não lineares) das isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips para os cátions em estudo. Os parâmetros gerados pelas equações são apresentados na Tabela 1. A constante de Langmuir (K_L) está relacionada

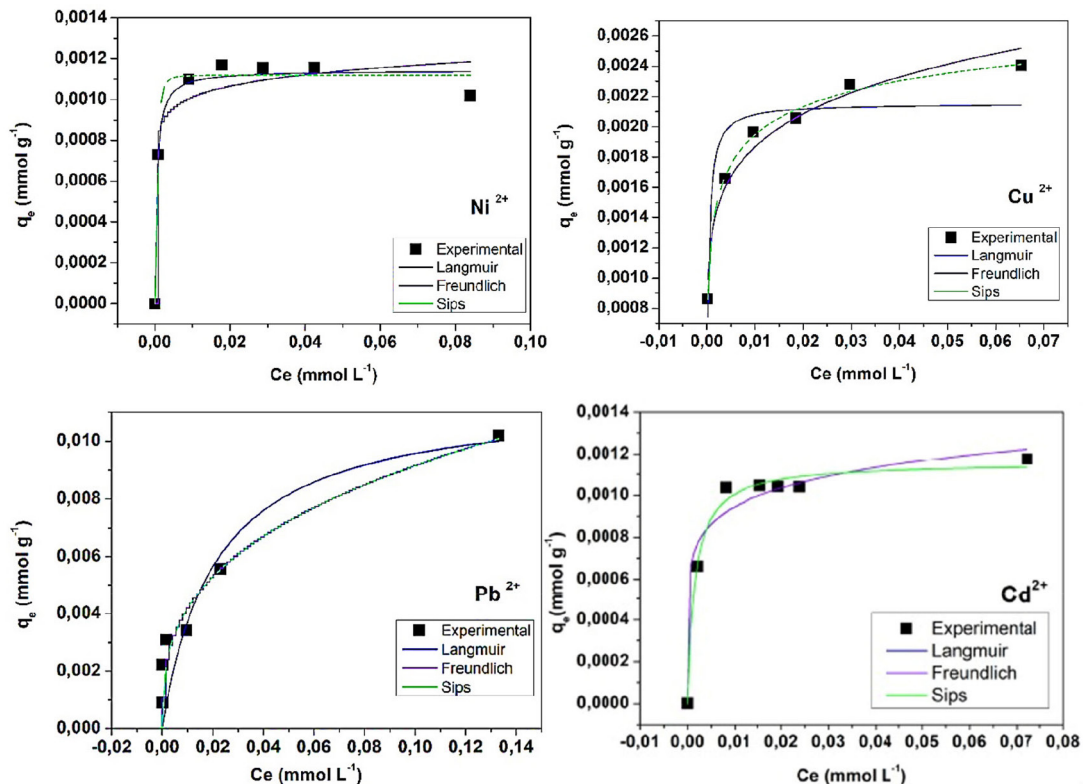


Figura 4. Aplicação das isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para os metais Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em solução multielementar

a afinidade adsorvente-adsorvato. A sequência obtida para a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} = Cd^{2+}$.

Os modelos teóricos testados tiveram bom ajuste aos dados coletados. Isso se deve ao valores próximos a unidade encontrados no coeficiente de determinação (R^2). Tal proximidade evidencia uma boa correlação entre a variável independente e o sinal quantificado pelo espectrofotômetro. Além disso, também foram obtidos baixos valores de SQE, o que direciona a um modelo de regressão melhor ajustado.⁴¹ O modelo que apresentou melhores ajustes foi o de Sips, tendo o Pb^{2+} como exceção. Este, por sua vez, foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich.

Uma das primeiras equações desenvolvidas para correlacionar a quantidade de componentes adsorvidos por unidade de massa do adsorvente utilizado com a concentração de adsorvato presente no meio aquoso em equilíbrio foi proposta por Freundlich, que considerou superfícies heterogêneas, podendo formar monocamadas ou multicamadas e, por fim, considerou que os sítios de adsorção também não eram iguais em termos de capacidade de adsorção.³⁵ Entretanto, o modelo de Freundlich possui algumas limitações, por ser um modelo empírico, tais como: não prevê a saturação do adsorvente, assumindo que a adsorção ocorre de forma ilimitada.³⁵ Essa afirmação não inviabiliza seu uso, porém, maior cuidado deve ser tomado na interpretação dos dados em condições de concentração elevada.

Seguindo os valores coletados de (K_F), que é a constante de Freundlich relacionada a afinidade entre os metais e o microplástico, considera-se que o íon Pb^{2+} foi o que apresentou maior interação com o valor de 0,02 ($mmol\ g^{-1}$) ($L\ mmol^{-1}$) $1/n$. A ordem geral decrescente de afinidade encontrada para os cátions foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} = Cd^{2+}$, sendo esta ordem diferente da observada em Langmuir. O

parâmetro (n) também aponta a interação entre adsorvato e adsorvente, além de verificar se a adsorção foi um processo favorável ou não para os cátions.^{29,30} Para que a adsorção tenha sido favorável, os valores de n devem transitar entre 1 e 10, porém, ao observar os números da Tabela 10, verificou-se que Ni^{2+} extrapolou esta faixa, indicando alguma interação desfavorável. Para os demais íons, que estão contidos na faixa citada, a ordem decrescente de afinidade encontrada foi $Pb^{2+} > Cu^{2+}$.

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

Por fim, o modelo de isoterma proposto por Sips, é um modelo empírico baseado nos modelos de de Langmuir e Freundlich, ou seja, combina características de ambos, expressas em seus parâmetros.⁴¹ O modelo de Sips, assim como o modelo de Freundlich, é utilizado para prever o processo de adsorção em superfícies heterogêneas. O aspecto de Sips, que é semelhante ao modelo de Langmuir, deve-se à presença do parâmetro de capacidade máxima de adsorção (q_{\max}), parâmetro que, apesar de sua significativa importância, está ausente na isoterma elaborada por Freundlich.^{30,36}

Outro parâmetro que o modelo apresenta é a constante n_s que deve estar localizada entre 0 e 1. A equação de Sips pode ser convertida na equação de Langmuir quando n_s for igual a 1, gerando um expoente na equação também igual a 1, tornando-se irrelevante. Este valor de 1 aponta para a existência de uma superfície homogênea. Valores menores que 1 representam um aumento no grau de heterogeneidade.^{30,36,41}

A sequência obtida do q_{\max} foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} = Cd^{2+}$, sendo exatamente a mesma encontrada na Isoterma de

Tabela 1. Parâmetros isotérmicos dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips aplicados aos dados experimentais de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} e Cd^{2+}

Modelos de Isotermas	Parâmetros	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
Langmuir	K_L ($L\ mmol^{-1}$)	1952,363	2798,612	47,713	663,770
	q_{\max} ($mmol\ g^{-1}$)	0,001	0,002	0,012	0,001
	R^2	0,979	0,829	0,751	0,989
	SQE	$1,92 \times 10^{-8}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-5}$	$9,09 \times 10^{-9}$
Freundlich	K_F ($mmol\ g^{-1}$) ($L\ mmol^{-1}$) ^{1/n}	0,001	0,004	0,02	0,001
	n	13,703	6,282	2,945	7,64
	R^2	0,926	0,960	0,845	0,964
	SQE	$6,775 \times 10^{-8}$	$4,947 \times 10^{-8}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$3,032 \times 10^{-8}$
Sips	q_{\max} ($mmol\ g^{-1}$)	0,001	0,003	54,568	0,001
	K_s ($L\ mmol^{-1}$)	$1,766 \times 10^{-7}$	8,423	$3,671 \times 10^{-4}$	663,869
	n_s	0,434	2,744	2,942	1
	R^2	0,979	0,993	0,793	0,986
	SQE	$1,552 \times 10^{-8}$	$6,171 \times 10^{-9}$	$6,822 \times 10^{-6}$	$9,019 \times 10^{-9}$

Tabela 2. Comparação entre capacidades de adsorção de cátions metálicos para diferentes adsorventes

Adsorvente	Q _{max} (mmol g ⁻¹)	Condições	Referência
Sulfetos Metálicos	Cu ²⁺ (0,015)	pH 7,0; 22±1 °C e dose de 10 g L ⁻¹	42
	Cd ²⁺ (0,014)		
	Ni ²⁺ (0,013)		
	Pb ²⁺ (0,014)		
Biopolímero Mesoporoso	Cu ²⁺ (0,265)	pH 6,25; 25±1 °C e dose de 3 g L ⁻¹	43
	Cd ²⁺ (0,062)		
	Ni ²⁺ (0,048)		
	Pb ²⁺ (0,128)		
Fibras da alga Posidonia oceanica	Cu ²⁺ (1,749)	pH 6,0; 25±1 °C e dose de 10 mg	44
	Cd ²⁺ (0,889)		
	Ni ²⁺ (1,704)		
	Pb ²⁺ (0,483)		
Polietileno	Cu ²⁺ (0,002)	pH 3, 28±2 °C e dose de 0,2 g	Este estudo
	Cd ²⁺ (0,001)		
	Ni ²⁺ (0,001)		
	Pb ²⁺ (0,012)		

Langmuir, demonstrando uma compatibilidade dos modelos ao descrever a saturação que o adsorvente pode atingir. Além disso, os valores também foram muito próximos para os modelos, exceto para o íon Pb²⁺, que apresentou um valor extremamente alto (q_{max}), o que pode estar relacionado ao perfil linear da isoterma desse metal, indicando uma adsorção infinita. Para a constante n_s, o íon Ni²⁺ indicam adsorção em superfície mais heterogênea. Porém, os metais Cu²⁺ e Pb²⁺ tiveram constantes acima do esperado.

A Tabela 2 apresenta valores de capacidades de adsorção de metais para diferentes materiais adsorventes.

4. Conclusão

O estudo da adsorção de cátions metálicos (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺) em microplásticos de polietileno tratados com peróxido de hidrogênio revelou *insights* sobre a dinâmica das interações entre esses materiais e contaminantes inorgânicos, contribuindo para o conhecimento crescente dos efeitos complexos dos microplásticos nos ambientes aquáticos. O tratamento químico prévio com peróxido de hidrogênio demonstrou ser uma abordagem para introduzir grupos funcionais contendo oxigênio, que foram cruciais na formação de interações eletrostáticas com os cátions metálicos. Além disso, a caracterização usando técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) enriqueceu nossa compreensão quanto a superfície e a composição do material em estudo.

As micrografias revelaram uma superfície irregular nas microesferas, característica que potencialmente favorece a interação adsorvente-adsorvato. O processo de adsorção ocorreu de maneira rápida, atingindo o equilíbrio em

aproximadamente 20 minutos para todos os metais testados. Notavelmente, o íon Pb²⁺ demonstrou a mais rápida difusão em direção aos sítios de adsorção nas microesferas de PE tratadas e exibiu a maior capacidade máxima de adsorção (q_{max}). A análise de isotermas de adsorção multielementar revelou que os modelos teóricos utilizados apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. O modelo de Sips, em geral, proporcionou a melhor representação dos dados, exceto para o íon Pb²⁺, onde o modelo de Freundlich demonstrou melhor conformidade.

Embora os resultados tenham indicado uma capacidade de adsorção moderada dos microplásticos, a detecção de interações entre os cátions metálicos fornece uma evidência significativa de que esses materiais podem servir como transportadores de contaminantes químicos no meio ambiente aquático.

O presente estudo fornece uma base para futuras investigações em várias direções, abrindo portas para avanços significativos no entendimento e na aplicação das interações entre microesferas de polietileno tratadas e cátions metálicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil) pelo apoio financeiro a bolsa de estudos do primeiro autor.

Referências Bibliográficas

- Godoy, V.; Blázquez, G.; Calero, M.; Quesada, L.; Martín-Lara, M. A.; The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution* **2019**, 255, 11336. [[Crossref](#)]

2. Boucher, J.; Friot, D; Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources. Gland, Switzerland: *IUCN* **2017**. 43. [[Crossref](#)]
3. Dobaradaran, S.; Schmidt, T. C.; Nabipour, I.; Khajehmadi, N.; Tajbakhsh, S.; Saeedi, R.; Ghasemi, F. F; Characterization of plastic debris and association of metals with microplastics in coastline sediment along the Persian Gulf. *Waste Management* **2018**, 78, 649-658. [[Crossref](#)]
4. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L; Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances* **2017**, 3(7), 1700782. [[Crossref](#)]
5. Chen, A; Here's how much plastic enters the ocean each year. *Science* **2015**, 8. [[Crossref](#)]
6. Jambeck, J. R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Law, K. L; Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* **2015**, 347(6223), 768-771. [[Crossref](#)]
7. Massos, A.; Turner, A; Cadmium, lead and bromine in beached microplastics. *Environmental Pollution* **2017**, 227, 139-145. [[Crossref](#)].
8. Nelms, S. E.; Galloway, T. S.; Godley, B. J.; Jarvis, D. S.; Lindeque, P. K; Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. *Environmental Pollution* **2018**, 238, 999-1007. [[Crossref](#)]
9. Egbeocha, C. O.; Malek, S.; Emenike, C. U.; Milow, P.; Feasting on microplastics: ingestion by and effects on marine organisms. *Aquatic Biology* **2018**, 27, 93-106. [[Crossref](#)]
10. Wardrop, P.; Shimeta, J.; Nugegoda, D.; Morrison, P. D.; Miranda, A.; Tang, M.; Clarke, B. O.; Chemical pollutants sorbed to ingested microbeads from personal care products accumulate in fish. *Environmental science & technology* **2016**, 50(7), 4037-4044. [[Crossref](#)]
11. Boerger, C. M.; Lattin, G. L.; Moore, S. L.; Moore, C. J.; Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine pollution bulletin* **2010**, 60(12), 2275-2278. [[Crossref](#)]
12. Lusher, A.; *Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects*, 1a. ed., New York , 245-307, 2015. [[Crossref](#)]
13. Botterell, Z. L. R.; Beaumont, N.; Dorrington, T.; Steike, M.; Thompson, R. C.; Lindeque, P. K; Bioavailability and effects of microplastics on marine zooplankton: A review. *Environmental Pollution* **2019**, 245, 98-110. [[Crossref](#)]
14. Qiu, Q.; Tan, Z.; Wang, J.; Peng, J., Li, M.; Zhan, Z.; Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2016**, 176, 102-109. [[Crossref](#)]
15. Carbery, M.; O'Connor, W.; Palanisami, T.; Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environment international* **2018**, 115, 400-409. [[Crossref](#)]
16. Fahrenfeld, N. L.; Arbuckle-Keil, G.; Beni, N. N.; Bartelt-Hunt, S. L.; Source tracking microplastics in the freshwater environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 112, 248-254. [[Crossref](#)]
17. Liu, G.; Zhu, Z.; Yang, Y.; Sun, Y.; Yu, F.; Ma, J.; Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environmental Pollution* **2019**, 246, 26-33. [[Crossref](#)]
18. Rodrigues, J. P.; Duarte, A. C.; Santos-Echeandía, J.; Rocha-Santos, T.; Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: a critical overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 111, 252-260. [[Crossref](#)]
19. Moura, D. S.; Pestana, C. J.; Moffat, C. F.; Gkoulemani, N.; Hui, J.; Irvine, J. T. S.; Lawton, L. A.; Aging microplastics enhances the adsorption of pharmaceuticals in freshwater. *Science of the Total Environment* **2023**, 169467. [[Crossref](#)]
20. Wang, F.; Wong, C. S.; Chen, D.; Lu, X.; Wang, F.; Zeng, E. Y.; Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review. *Water research* **2018**, 139, 208-219. [[Crossref](#)]
21. Chen, T.; Zhou, Z.; Han, R.; Meng, R.; Wang, H.; Lu, W.; Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere* **2015**, 134, 286-293. [[Crossref](#)]
22. Holmes, L. A.; Turner, A.; Thompson, R. C.; Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Marine Chemistry* **2014**, 167, 25-32. [[Crossref](#)]
23. Davarpanah, E.; Guilhermino, L.; Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 167, 269-275. [[Crossref](#)]
24. Saeedi, M.; Li, L. Y.; Grace, J. R.; Effect of organic matter and selected heavy metals on sorption of acenaphthene, fluorene and fluoranthene onto various clays and clay minerals. *Environmental Earth Sciences* **2018**, 77(8), 1-12. [[Crossref](#)]
25. Brennecke, D.; Duarte, B.; Paiva, F.; Caçador, I.; Canning-Clode, J.; Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2016**, 178, 189-195. [[Crossref](#)]
26. Zhao, B.; Wang, X.; Jin, H.; Feng, H.; Shen, G.; Cao, Y.; Yu, C.; Lu, Z.; Zhang, Q.; Spatiotemporal variation and potential risks of seven heavy metals in seawater, sediment, and seafood in Xiangshan Bay, China (2011–2016). *Chemosphere* **2018**, 212, 1163-1171. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
27. Alimi, O. S.; Farnar Budarz, J.; Hernandez, L. M.; Tufenkji, N.; Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environmental science & technology* **2018**, 52(4), 1704-1724. [[Crossref](#)]
28. Li, X.; Mei, Q.; Chen, L.; Zhang, H.; Dong, B.; Dai, X.; Zhou, J.; Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Research* **2019**, 157, 228-237. [[Crossref](#)]
29. Franca, A. M. M.; Bessa, R. A.; Oliveira, E. S.; Nascimento, M. V. M.; Luna, F. M. T.; Loiola, A. R.; Nascimento, R. F.; In-situ cost-effective synthesis of zeolite A in Al₂O₃-SiO₂ glass fibers for fixed bed adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Adsorption* **2021**, 27(7), 1067-1080. [[Crossref](#)]
30. Melo, D. Q.; Oliveira, J. T.; Oliveira, A. G.; Oliveira, A. H. B.; Vidal, C. B.; Do Nascimento, R. F.; Use of High-Efficiency Lignocellulose-Based Materials for Toxic Ions Removal: Impact of Surface Chemistry and Mathematical Modeling. *Journal of*

- the Brazilian Chemical Society* **2023**, 00, 1-10. [Crossref]
31. Masura, J.; Baker, J.; Foster, G.; Arthur, C.; *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments*. 1a ed., NOAA Marine Debris Division: Silver Spring, 2015. [Crossref]
 32. Cooney, D. O.; *Adsorption design for wastewater treatment*, Lewis Publishers: Boca Raton, 1998.
 33. Crank, J.; *Mathematics of Diffusion*, 2a ed., Oxford University Press: Oxford, 1975. [Link]
 34. Langmuir, I; The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, 38(6), 1145-1156. [Crossref]
 35. Freundlich, H. M. F.; *J. Phys. Chem.* 1906, 57, 385. [Crossref]
 36. Sips, R.; On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16(5), 490-495. [Crossref]
 37. Lazrak, C.; Kabouchi, B.; Hammi, M.; Famiri, A.; Ziani, M.; Structural study of maritime pine wood and recycled high-density polyethylene (HDPEr) plastic composite using Infrared-ATR spectroscopy, X-ray diffraction, SEM and contact angle measurements. *Case Studies in Construction Materials* **2019**, 10, e00227. [Crossref]
 38. Thompson, J.M; *Infrared spectroscopy*. Jenny Stanford Publishing. 1a ed., New York., 2018. [Crossref]
 39. Yu, F.; Yang, C.; Zhu, Z.; Bai, X.; Ma, J.; Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 694, 133643. [Crossref]
 40. Santana, G. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2023. [Link]
 41. Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A. De; Vidal, C. B.; Melo, D. De Q.; Raulino, G. S. C; *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2a. Ed., Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará: Fortaleza, 2020. [Crossref]
 42. Jong, T.; Parry, D. L.; Adsorption of Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Fe (II), and as (V) on bacterially produced metal sulfides. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 275, 61-71. [Crossref]
 43. Hassan, M.; Liu, Y.; Naidu, R.; Du, J.; Qi, F.; Donne, S. W.; Islam, M. M.; Mesoporous biopolymer architecture enhanced the adsorption and selectivity of aqueous heavy-metal ions. *ACS omega* **2021**, 6(23), 15316-15331. [Crossref]
 44. Boulaiche, W.; Belhamdi, B.; Hamdi, B.; Trari, M.; Kinetic and equilibrium studies of biosorption of M (II)(M= Cu, Pb, Ni, Zn and Cd) onto seaweed Posidonia oceanica fibers. *Applied Water Science* **2019**, 9(8), 173. [Crossref]