

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

IZABELLI FIUZA LATCZUK

**MICROPLÁSTICOS DE PET CONTENDO PREDNISONA ADSORVIDA COMO
VETORES DE POLUIÇÃO**

GUARAPUAVA

2021

IZABELLI FIUZA LATCZUK

**MICROPLÁSTICOS DE PET CONTENDO PREDNISONA ADSORVIDA COMO
VETORES DE POLUIÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida
Co-Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

GUARAPUAVA

2021

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

L351m Latczuk, Izabelli Fiuza
Microplásticos de PET contendo prednisona adsorvida como vetores de poluição / Izabelli Fiuza Latczuk. -- Guarapuava, 2021.
xiii, 64 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química Aplicada, 2021.

Orientador: Carlos Alberto Policiano Almeida

Coorientador: Edvani Curti Muniz

Banca examinadora: Elisangela Corradini, Everson do Prado Banczek

Bibliografia

1. Microplásticos. 2. Prednisona. 3. Contaminantes. 4. Adsorção. I. Título.
II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 540

IZABELLI FIUZA LATCZUK

**MICROPLÁSTICOS DE PET CONTENDO PREDNISONA ADSORVIDA COMO
VETORES DE POLUIÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 25 de junho de 2021.



Prof^a. Dr^a. Elisangela Corradini - UTFPR



Prof. Dr. Everson do Prado Banczek – Unicentro



Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2021

Dedico esta dissertação aos meus pais, Vilma e Edemir, aos meus avós Jacira e Valério, irmãs e a todos os familiares que me apoiaram durante toda minha formação acadêmica, bem como na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e por me permitir realizar este trabalho.

Aos meus pais, avós e familiares, pelo amor e carinho, mas principalmente pelo apoio, compreensão, incentivo e suporte.

Ao meu orientador Carlos Alberto Policiano Almeida, pela orientação, amizade, conhecimento e paciência, assim como ao investimento e confiança a mim depositados durante a realização deste trabalho.

Ao meu namorado, por todo amor e paciência, por sempre ter acreditado em mim e estar ao meu lado durante toda essa caminhada.

Aos colegas do Laboratório LAPECI, pelas conversas, conselhos e amizade, em especial à Elisângela, pela parceria e por todos os momentos compartilhados.

A todos os meus amigos que estiveram comigo durante os bons momentos, bem como nos de dificuldade, me apoiando e incentivando.

Aos professores da banca de qualificação e defesa pela disponibilidade e contribuição a esse trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À UNICENTRO.

RESUMO

Os microplásticos são partículas de plástico com tamanho micrométrico frequentemente encontrados no ambiente, esses materiais podem adsorver outros contaminante em sua superfície e atuar como transportadores de poluentes. Os fármacos também são contaminantes detectados no meio, dessa forma, esse trabalho buscou analisar a interação entre microplásticos de PET e prednisona por meio de experimentos de adsorção. Para isso, foi utilizado planejamento fatorial do tipo delineamento composto central rotacional, variando pH, concentração de adsorbato e quantidade de adsorvente. Com esse estudo, pode-se perceber que a maior taxa de adsorção, aproximadamente 20,5 %, ocorreu para o ensaio onde foi utilizado pH = 4, concentração de prednisona = 8,38 mg L⁻¹ e 500 mg de microplásticos. Analisando a cinética, o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais é o modelo de pseudo-primeira ordem e fazendo uso das isotermas, a que melhor explica o sistema é a isoterma de Freundlich, que assume que a adsorção pode ocorrer em multicamadas e a superfície é heterogênea. Analisando os parâmetros termodinâmicos, o processo ocorre de forma espontânea e endotérmica. Os microplásticos de PET podem adsorver prednisona em quantidades significativas e atuar como vetores desse poluente, sendo cada vez mais prejudiciais para o ambiente.

Palavras-chaves: Microplásticos. Prednisona. Contaminantes. Adsorção.

ABSTRACT

Microplastics are micron-sized plastic particles often found in the environment, these materials can adsorb other contaminants on their surface and act as pollutant carriers. Drugs are also contaminants detected in the medium, therefore, this work sought to analyze the interaction between pet microplastics and prednisone through adsorption experiments. For this, a factorial planning of the rotational central composite design was used, varying pH, concentration of adsorbate and amount of adsorbent. With this study, it can be seen that the highest rate of adsorption, approximately 20.5 %, occurred for the test where $\text{pH} = 4$, concentration of prednisone = 8.38 mg L^{-1} and 500 mg of microplastics was used. Analyzing the kinetics, the model that best fits the experimental data is the pseudo-first order model and making use of isotherms, the one that best explains the system is the Freundlich isotherm, which assumes that adsorption can occur in multilayers and surface is heterogeneous. Analyzing the thermodynamic parameters, the system occurs spontaneously and endothermically. PET microplastics can adsorb prednisone in significant amounts and act as vectors of this pollutant, being increasingly harmful to the environment.

Keywords: Microplastics. Prednisone. Contaminants. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO POLIETILENO.....	17
FIGURA 2 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLIÉSTER.....	17
FIGURA 3 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO MONÔMERO DO PET.....	18
FIGURA 4 – ESTRUTURA DA PREDNISONA.....	23
FIGURA 5 – SISTEMA UTILIZADO PARA FRAGMENTAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS	28
FIGURA 6 – AGITADOR MECÂNICO DE CINCO EIXOS (AM5E).....	30
FIGURA 7 – ESPECTRO DE INFRA VERMELHO DOS MICROPLÁSTICOS DE PET.....	33
FIGURA 8 – ANÁLISE DE MEV DOS MICROPLÁSTICOS.....	34
FIGURA 9 – EFEITO DO pH NO POTENCIAL ZETA DOS MICROPLÁSTICOS.....	35
FIGURA 10 – EFEITO DO pH NO POTENCIAL ZETA DA PREDNISONA.....	36
FIGURA 11 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO UV-VIS PARA AMOSTRAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	37
FIGURA 12 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA PREDNISONA EM UV-VIS.....	38
FIGURA 13 – GRÁFICO DE PARETO PARA A REMOÇÃO DE PREDNISONA.....	42
FIGURA 14 – COMPARATIVO ENTRE OS VALORES OBSERVADOS E PREDITOS.....	44
FIGURA 15 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE PREDNISONA.....	45
FIGURA 16 – QUANTIDADE ADSORVIDA EM CADA TEMPO ESTUDADO.....	47
FIGURA 17 – GRÁFICO DE ARRHENIUS.....	49
FIGURA 18 – GRÁFICO DE VAN'T HOFF.....	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL PARA ADSORÇÃO DE PREDNISONA EM MICROPLÁSTICOS.....	29
TABELA 2 – MATRIZ DO DCCR E REMOÇÃO DE PREDNISONA POR MICROPLÁSTICOS.....	40
TABELA 3 –ANOVA PARA A REMOÇÃO DE PREDNISONA POR MICROPLÁSTICOS DE PET.....	43
TABELA 4 – DADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	48
TABELA 5 – DADOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	50
TABELA 6 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO.....	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- A – absorvância
- AM5E – agitador mecânico de 5 eixos
- ANOVA – análise de variância
- ATR – reflexão total atenuada
- BHET – tereftalato de bis(2-hidroxietila)
- CCMN – centro de ciências moleculares e nanotecnologia
- C – concentração (mol L^{-1})
- C_e – concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})
- C_0 – concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1})
- DCCR – delineamento composto central rotacional
- DMT – dimetil tereftalato
- E_a – energia de ativação (kJ mol^{-1})
- EG – etilenoglicol
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com atenuada de Fourier
- GL – grau de liberdade
- k_1 – constante cinética de pseudo-primeira ordem (s^{-1})
- k_2 – constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
- K_F – constante de Freundlich (L g^{-1})
- K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1})
- l – caminho ótico da luz incidente
- m – massa de adsorvente (g)
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- n – parâmetro empírico de Freundlich
- PC – policarbonato
- PEAD – polietileno de alta densidade
- PEBD – polietileno de baixa densidade
- PET – poli(tereftalato de etileno)
- pH_{zpc} – ponto isoelétrico
- PMMA – metacrilato de metila
- PP – polipropileno

PS – poliestireno

PTFE – politetrafluoretileno (Teflon)

PU – poliuretano

PVC – poli(cloreto de vinila)

q_e – quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t – quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})

R – constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

R_1 – coeficiente de determinação de pseudo-primeira ordem

R^2 – coeficiente de determinação

R_2 – coeficiente de determinação de pseudo-segunda ordem

R_F – coeficiente de determinação de Freundlich

R_L – coeficiente de determinação de Langmuir

t – tempo (h)

T – temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

TPA – ácido tereftálico

UV – ultravioleta

UV-VIS – ultravioleta-visível

V – volume da solução

λ – comprimento de onda

ΔG_{ads} – energia livre de Gibbs de adsorção

ΔH_{ads} – entalpia de adsorção

ΔS_{ads} – entropia de adsorção

ε – absortividade molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	POLÍMEROS	15
3.1.1	Reações de Polimerização	16
3.2	PET.....	17
3.3	PLÁSTICOS	19
3.3.1	Indústria dos plásticos	19
3.3.2	Degradação dos plásticos.....	20
3.4	MICROPLÁSTICOS.....	21
3.5	FÁRMACOS NO AMBIENTE.....	22
3.5.1	Prednisona.....	22
3.6	ADSORÇÃO.....	23
3.6.1	Definição e Classificação	23
3.6.2	Fatores que afetam a adsorção	24
3.6.3	Materiais Adsorventes	24
3.7	EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO	24
3.7.1	Isoterma de Langmuir	25
3.7.2	Isoterma de Freundlich	26
3.8	CINÉTICA DA ADSORÇÃO.....	26
3.8.1	Pseudo-Primeira Ordem	27
3.8.2	Pseudo-segunda ordem.....	27
3.9	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO	27
4.	METODOLOGIA	28
4.1	MATERIAIS.....	28
4.1.1	Adsorventes	28
4.1.2	Adsorbato.....	29
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	29

4.3	ADSORÇÃO.....	30
4.4	QUANTIFICAÇÃO DA PREDNISONA.....	30
4.5	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	31
4.6	CARACTERIZAÇÕES	31
4.6.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho	31
4.6.2	Potencial Zeta.....	32
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	CARACTERIZAÇÕES	33
5.1.1	Espectroscopia na região de Infravermelho.....	33
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	34
5.1.3	Potencial Zeta.....	35
5.2	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	37
5.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – DCCR.....	39
5.4	ESTUDO DA ADSORÇÃO	46
5.4.1	Equilíbrio de Adsorção.....	46
5.4.2	Estudo Cinético	47
5.4.3	Energia de Ativação	49
5.4.4	Isotermas de Adsorção	50
5.4.5	Estudo Termodinâmico.....	51
6	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos são materiais poliméricos em ascensão na indústria devido às suas propriedades físico-químicas e baixo custo de produção,¹ sendo capazes de substituir o uso de vidros e metais.² Desta forma, estão presentes em diferentes objetos utilizados no cotidiano, desde embalagens e insumos descartáveis, até o uso na medicina e engenharia.

Com a crescente utilização de plástico, conseqüentemente há elevada geração de resíduos. Estima-se que a produção global de plásticos seja de aproximadamente 300 milhões de toneladas por ano.³ Apenas 9 % de todo o plástico já produzido no mundo foi reciclado, 12 % incinerado e 79 % está acumulado em aterros, lixões e no ambiente natural,^{4,5} podendo causar diversos impactos ambientais, urbanos e econômicos.^{6,7}

Dentre os plásticos mais utilizados, o poli(tereftalato de etileno), comumente conhecido pela sigla PET, se destaca nas indústrias têxteis, para produção de fibras sintéticas, e também nas indústrias de embalagens, principalmente na fabricação de garrafas, devido às suas propriedades, como resistência mecânica e química, transparência, leveza e por apresentar ótima barreira para gases.^{1,8}

A durabilidade dos polímeros é uma das principais características que fazem com que seu uso seja extensamente explorado. São materiais muito resistentes à degradação, podendo demorar anos para se decompor totalmente.⁹ Entretanto, quando expostos a diversas condições ambientais, como incidência da radiação solar, variações de temperatura e até mesmo ação de microorganismos, são capazes de se fragmentar em partículas microscópicas, denominadas como microplásticos.¹⁰

Os microplásticos apresentam partículas com diâmetro inferior a 5 mm,¹¹ e podem ser obtidos por meio da fragmentação de plásticos ou produzidos nessa escala para uso em formulações de produtos de higiene, cosméticos e limpeza.^{10,12} Em 2014 estimou-se que havia entre 15 a 51 trilhões de microplásticos nos oceanos do mundo.¹³ Porém, essas partículas são encontradas não só nos sistemas aquáticos naturais, como também há relatos da sua presença no ar atmosférico¹⁴ e em reservatórios de água doce.¹⁵

Devido ao seu pequeno tamanho de partícula e extensa área superficial, os microplásticos podem atuar como vetores de vários poluentes no ambiente aquático.¹⁶ Atualmente, diversas pesquisas buscam entender as interações existentes entre esses materiais e outros contaminantes, pois os microplásticos têm apresentado capacidade de adsorção de

outras substâncias. Existem relatos na literatura de adsorções de metais,^{17,18} poluentes orgânicos persistentes¹⁹⁻²¹ e diferentes fármacos.²²⁻²⁵

Os fármacos são substâncias frequentemente encontradas nos ambientes aquáticos. Diversos pesquisadores relatam sua presença em diferentes lugares do mundo, seja em rios, reservatórios de água doce ou estações de tratamento de água e efluentes.²⁶ Esse fato torna a preocupação pela contaminação da água um problema global, uma vez que é um recurso natural essencial para a vida e escassa nos dias atuais.

Diversas classes de medicamentos são encontradas no ambiente, como antidepressivos e ansiolíticos,²⁷ anti-inflamatórios,²⁸ antibióticos,²⁹ hormônios³⁰ e esteroides.³¹ Essa contaminação pode ocorrer de diferentes maneiras, podendo ser por meio do descarte de efluentes de indústrias farmacêuticas, lixo hospitalar e pela falta de tratamento de efluentes domésticos, uma vez que muitos medicamentos possuem baixa absorção pelo organismo, sendo facilmente excretados.³² Dessa forma, podem ser encontrados tanto em águas superficiais, como subterrâneas. Como não existe no Brasil uma legislação rígida sobre o controle dos níveis permitidos de fármacos no ambiente, essas substâncias são encontradas em quantidades variáveis, em uma escala de nanogramas e microgramas por litro.^{33,34}

Dentre os fármacos encontrados no ambiente, os glicocorticoides sintéticos, também conhecidos como corticosteroides ou corticoides, são frequentemente relatados na literatura.³⁵⁻³⁸ Eles são medicamentos esteroidais, não anabolizantes e não sexuais, muito utilizados no tratamento de alergias, doenças auto imunes e inflamatórias.^{33,39}

A prednisona, é um dos corticoides mais prescritos e utilizados dessa classe de medicamentos, dessa forma, é também um dos mais encontrados no ambiente. É comumente utilizada para tratamento de doenças respiratórias, dermatológicas, reumatológicas, gastrointestinais e alérgicas.⁴⁰ Entretanto, apesar da sua vasta indicação, a prednisona possui inúmeros efeitos colaterais, como dores de cabeça, ganho de peso, diabetes, glaucoma, catarata, hipertensão arterial, sangramentos gastrointestinais, úlceras, dentre outras.^{41,42} Os efeitos dependem da dose administrada, do tempo de uso e do próprio organismo.⁴³

Dessa forma, esse trabalho buscou avaliar a interação entre microplásticos de PET e prednisona, pois são dois contaminantes prejudiciais para o meio, encontrados no ambiente aquático. Por meio de experimentos de adsorção foi possível avaliar os microplásticos como vetores de poluição, sendo responsáveis em transportar outros contaminantes em sua superfície, tais como a prednisona.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento de microplásticos de poli(tereftalato de etileno) como vetores de poluição, sua capacidade e eficiência de adsorção da prednisona em soluções aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os microplásticos por meio de espectroscopia de infravermelho, potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar a capacidade de adsorção e os fatores que influenciam este processo, como pH, concentração das soluções de adsorbato e massa de adsorvente;
- Analisar as condições experimentais em que os microplásticos apresentam maior taxa de adsorção de prednisona por meio de um planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);
- Calcular parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção em condições experimentais ideais de acordo com o planejamento experimental.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 Definição e Classificação

Polímeros são macromoléculas de elevado peso molecular, formadas por estruturas simples que se repetem regularmente ao longo da cadeia, definidas como monômeros, que estão unidas entre si por meio de ligações covalentes.⁴⁴ As macromoléculas se diferem de moléculas menores quanto as suas propriedades físico-químicas, devido a força de suas interações intra e intermoleculares, promovendo, por exemplo, maior resistência e viscosidade.^{45,46}

Os polímeros são conhecidos pelo homem desde a antiguidade, sendo um termo de origem grega, estabelecido por Berzelius, em 1832 para designar compostos de pesos moleculares múltiplos.⁴⁶ Porém, foi a partir do final da Segunda Guerra Mundial que esses materiais apresentaram destaque no desenvolvimento industrial devido às suas propriedades mecânicas e térmicas associadas ao seu baixo custo de produção,⁴⁶ atualmente sendo capazes de substituir materiais como cerâmicas, vidros e metais.²

Podem ser classificados de diversas maneiras, de acordo com diferentes aspectos, podendo ser a origem, estrutura química, número de monômeros presentes na estrutura, método de preparação e comportamento mecânico.

Quanto à origem, podem ser naturais, também conhecidos como biopolímeros, como a celulose ou a borracha, macromoléculas encontradas na natureza, ou ainda presentes em organismos vivos, como as proteínas.⁴⁵ Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos em laboratório, como o poli(tereftalato de etileno), PET, por meio de reações de polimerização de moléculas simples. Boa parte dos monômeros que dão origem aos polímeros sintéticos possuem como matéria prima fontes não renováveis, como o carvão mineral ou o petróleo.⁴⁴

Alguns polímeros possuem apenas um monômero em sua estrutura, sendo denominado homopolímero; outros podem ser originados de dois ou mais, conhecidos como copolímeros, e sua distribuição pode estar organizada de forma aleatória, alternada, blocada ou enxertada.^{46,47} Ambas as classificações podem apresentar polímeros com cadeias lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas.^{46,48}

A cadeia polimérica principal pode ser composta apenas por átomos de carbono, denominada de cadeia carbônica, ou de cadeia heterogênea, quando apresenta algum heteroátomo, como oxigênio, enxofre, nitrogênio.⁴⁴ Essa classificação é atribuída através da

análise da estrutura do seu monômero e apresenta subdivisões, dependendo da quantidade de insaturações, grupos funcionais presentes, ou da matéria-prima originada.

Os polímeros também podem ser classificados quanto à sua fusibilidade, ou seja, de acordo com o seu comportamento quando exposto a aquecimento, dessa forma, existem dois grupos com características diferentes, os termoplásticos e os termorrígidos. Os termoplásticos podem apresentar cadeias lineares ou ramificadas, são materiais que podem ser moldados quando aquecidos, já que se fundem por aquecimento, tornando-se fluídos, e se solidificam por resfriamento, sendo rígidos à temperatura ambiente. Essa característica facilita o processo de reciclagem e os polímeros mais utilizados pertencentes à essa classe são o poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinila), polietileno, entre outros.⁵⁰ Já os termorrígidos são materiais que apresentam ligações cruzadas e ao serem aquecidos sua estrutura se torna ainda mais enrijecida; devido a esse comportamento, a reciclagem se torna um processo complexo para esses polímeros.^{46,49,50} Resina de fenol-formaldeído, também conhecido como baquelite é um dos polímeros mais utilizados dessa classe.

O comportamento mecânico dos polímeros é responsável em determinar qual será a utilidade do material, eles podem ser classificados em três categorias: plásticos, fibras e elastômeros.^{1,44,46}

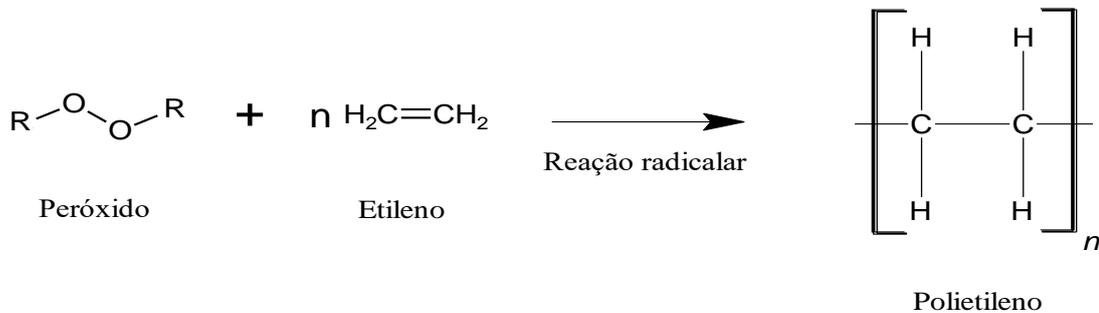
- I. Plásticos podem ser termoplásticos ou termorrígidos e são extensamente utilizados nas indústrias de embalagens.
- II. Fibras são polímeros termoplásticos obtidos a partir da orientação forçada das regiões cristalinas no processo de fiação, por apresentarem características de fios, têm sua principal utilização na indústria têxtil.
- III. Elastômeros são polímeros que apresentam interações fracas e cadeias flexíveis, possuem elevado grau de elasticidade, de forma que podem ser esticados quando são submetidos a uma tensão, voltando rapidamente ao seu estado inicial após retirado o esforço. O exemplo mais comum do uso desse tipo de material é na fabricação de pneus.

3.1.2 Reações de Polimerização

As reações de polimerização ocorrem por meio de dois mecanismos diferentes, adição e condensação.⁵¹ A primeira acontece apenas com monômeros que possuem dupla ligação entre carbonos e ocorre com a quebra homolítica da mesma. Polipropileno e teflon são exemplos dessa classe de polimerização. É um tipo de reação radicalar, portanto, possui três etapas:

iniciação, propagação e terminação. Um esquema simplificado da reação de formação do polietileno é apresentado na Figura 1.

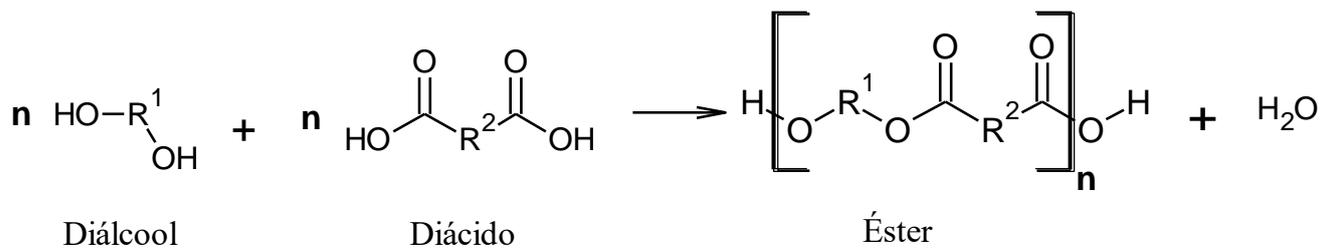
FIGURA 1 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO POLIETILENO



FONTE: Adaptado de MANO E MENDES (2004)⁴⁶

Já na polimerização por condensação os monômeros são moléculas bifuncionais reativas e há a eliminação de subprodutos de baixa massa molecular como água, álcool, amônia, entre outros.^{1,52} Na Figura 2 é apresentada a reação de formação de um poliéster.

FIGURA 2 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLIÉSTER



FONTE: Adaptado de SPINACÉ E PAOLI (2009)¹

3.2 PET

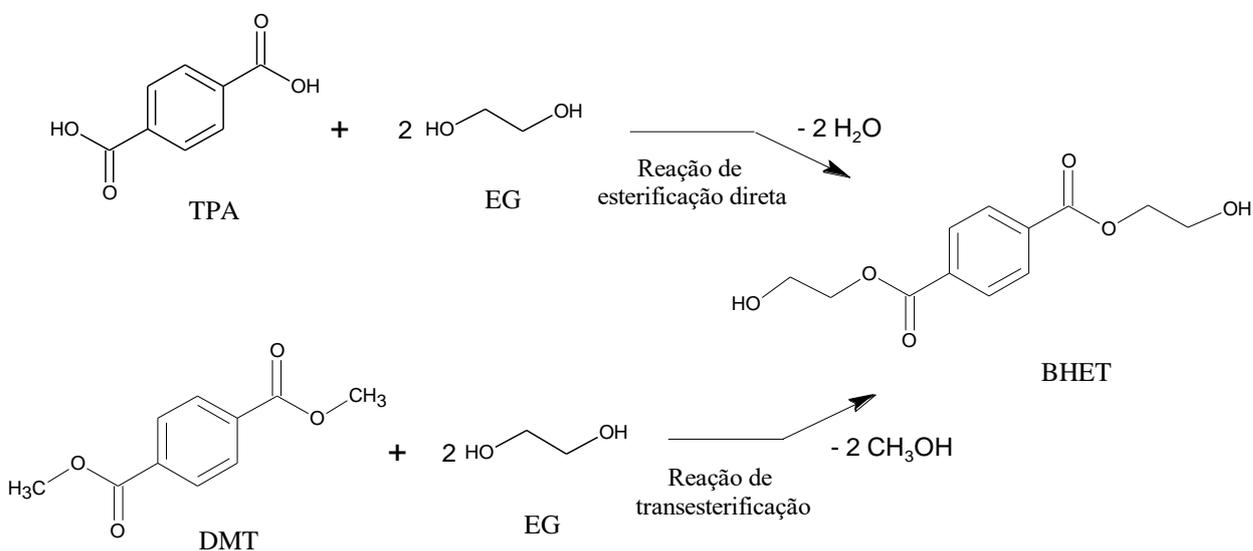
O PET foi sintetizado pela primeira vez em 1941 pelos químicos Whinfield e Dickson, porém começou a ser produzido em larga escala após o término da Segunda Guerra Mundial, pela indústria têxtil, com o objetivo de substituir as fibras de algodão. Atualmente, cerca de 90 % de sua produção é destinada a indústria de embalagens, principalmente a de bebidas carbonatadas.

É um polímero classificado como termoplástico, e sua estrutura é composta por cadeia linear, anéis aromáticos e grupos ésteres, o que o caracteriza como um poliéster. Possui elevada temperatura de fusão, aproximadamente 265 °C, resistência mecânica e química, estabilidade hidrolítica, baixa densidade e vasta área de aplicação devido às suas propriedades físico-químicas.^{53,55}

A produção de PET em escala industrial tem como principal matéria-prima derivados da refinaria do petróleo, como a nafta, material que origina o etileno, e o p-xileno, compostos utilizados na síntese do polímero.⁵⁶ O etileno glicol (EG) é obtido por meio de reações de oxidação do etileno, enquanto que o ácido tereftálico (TPA) é proveniente do p-xileno.

A síntese do PET ocorre por meio de reações de policondensação, podendo ocorrer de duas maneiras, esterificação direta, utilizando ácido tereftálico purificado e etileno glicol, ou por reação de transesterificação, por meio da esterificação indireta do TPA com metanol para formação do dimetil tereftalato (DMT), essa reação ocorre na presença de EG e sais metálicos, que atuam como catalisador.^{57,58} As reações são representadas na Figura 3.

FIGURA 3 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO MONÔMERO DO PET



FONTE: Adaptado de STOSKI (2014)⁵⁶

Ambas as metodologias originam o monômero precursor do tereftalato de bis(2-hidroxieta), PET, comumente conhecido como BHET. O monômero apresenta massa molecular de 254,24 g/mol, ponto de fusão próximo de 109 °C e estrutura composta por anel aromático, com dois substituintes iguais na posição *para* e grupos funcionais éster e álcool.

Pode ser utilizado para outros fins além da polimerização do PET, como na produção de revestimento de poliuretano,⁵⁹ resina de poliéster insaturado e auxiliares têxteis.

O BHET preparado passa por um procedimento de policondensação por transesterificação a altas temperaturas, para formação do polímero.⁵⁴ O aumento da massa molar do polímero é uma das propriedades que define a utilização final do PET. Polímeros com maior massa molecular são utilizados na indústria de garrafas, enquanto que os menores são destinados à produção de fibras e embalagens.^{54,62}

3.3 PLÁSTICOS

3.3.1 Indústria dos plásticos

A introdução dos plásticos na vida moderna é considerada bem recente, uma vez que a produção e comercialização dos materiais plásticos se iniciou no século XX. Em 1910 houve o desenvolvimento da primeira resina fenólica, conhecida como baquelite, a partir do ano 1930 os plásticos mais conhecidos e utilizados nos dias atuais foram sintetizados, como o poli(cloreto de vinila) – PVC, metacrilato de metila – PMMA, e poliestireno – PS, na década de 1940, o poliuretano – PU e o polietileno de baixa densidade – PEBD, e apenas na década de 1950 surgiram o polipropileno – PP, policarbonato – PC e polietileno de alta densidade – PEAD.^{46,63} Dessa forma, foi nesse período que a Química dos Polímeros ganhou destaque, uma vez que, grande parte dos polímeros sintéticos são destinados à indústria dos plásticos.⁵⁰

A principal matéria-prima utilizada na produção dos plásticos é derivada do petróleo e gás natural. O petróleo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos que quando submetido ao refino, pode dar origem a diversos subprodutos. A nafta é um desses compostos e a principal matéria-prima para a indústria de plásticos, desse modo, a indústria do petróleo destina aproximadamente 4 % da sua produção mundial para a indústria do plástico.⁶⁴

Com a vasta utilização de plásticos, a produção desse material vem crescendo significativamente a cada ano, em 1950 estima-se que a produção global tenha sido de aproximadamente 1,5 milhão de toneladas, atualmente esse número aumentou drasticamente para 300 milhões de toneladas por ano. Dessa forma, desde 1950 foram produzidos 8,3 bilhões de toneladas de plásticos, sendo considerado o material com maior taxa de produção. O Brasil representa 2,4 % da produção mundial, sendo o PET, PP, PE e PVC os principais materiais produzidos.⁶⁴

Os plásticos são importantes para a indústria, mas também para a sociedade. Devido às suas propriedades e principalmente pelo baixo custo, os plásticos substituíram o uso de outros materiais, como vidros, metais, cerâmicas, dentre outros.^{1,2} As aplicações são inúmeras, desde a fabricação de utensílios simples e embalagens, até o uso em insumos médico-hospitalares, próteses e equipamentos espaciais.⁶⁵ É inegável que o plástico seja essencial para a vida moderna, entretanto, apesar da vasta utilização, conseqüentemente há elevada geração de resíduos, tornando-se um problema socioambiental.

3.3.2 Degradação dos plásticos

A durabilidade dos plásticos é uma das principais características que fazem com que seu uso seja extensamente explorado. O aumento de sua vida útil se dá pelo fato de serem resistentes à degradação, podendo demorar anos para se decompor totalmente.⁹ Porém como a utilização de grande parte desses materiais é concentrada na indústria de embalagens, a maioria dos plásticos são frequentemente descartados, gerando acúmulos no meio ambiente.

A degradação é um fenômeno definido por Canevarolo⁴⁴ como “um conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero”, logo essa fragmentação além de diminuir a massa molar do composto, é capaz de alterar também suas propriedades. Este processo depende das condições físicas, químicas e biológicas às quais os polímeros são submetidos e sua natureza.

As reações de degradação podem ser subdivididas em processos bióticos ou abióticos. Compreende-se por fatores abióticos as influências recebidas pelo meio, como os procedimentos de degradação mecânica, química e térmica responsáveis pelas perdas de propriedades estruturais e mecânicas, estendendo a área superficial do material.⁶⁸ Nos processos bióticos estão presentes microorganismos capazes de decompor os materiais poliméricos em compostos mais simples, como dióxido de carbono, metano e água.

No ambiente marinho, quando os materiais poliméricos se encontram expostos às superfícies aquáticas, a degradação foto-oxidativa iniciada por incidência de luz solar ultravioleta é eficiente. Porém, quando esses materiais estão submersos, devido as baixas temperaturas e concentração de oxigênio, além da incrustação de organismos marinhos, a degradação é retardada, uma vez que não sofrem ação eficiente das intempéries. Desta forma, poucos polímeros sofrem degradação completa quando há a conversão dos carbonos da cadeia polimérica em moléculas simples, apenas sofrem fragmentação, subdividindo-se em partículas plásticas menores.^{69,70}

Dessa forma, o uso desenfreado de materiais plásticos, sua resistência à degradação, ou ainda sua degradação incompleta, gerando fragmentações, faz com que os detritos plásticos sejam potenciais contaminantes persistentes para o ambiente onde se encontram, sejam eles terrestres ou aquáticos, gerando problemas ambientais e socioeconômicos.⁶⁵

3.4 MICROPLÁSTICOS

Os microplásticos são detritos encontrados no ambiente, principalmente em oceanos. Eles podem ser definidos como microscópicas partículas de plásticos que possuem diâmetro inferior a 5 mm.¹¹ A presença desse material no ambiente marinho foi relatada pela primeira vez na década de 1970, com estudos de Buchanan, sobre a poluição a partir de fibras sintéticas, e Carpenter e Smith,⁷² que detectaram plásticos de 0,25 a 0,5 cm de diâmetro no mar. Entretanto, foi apenas em 2004, com pesquisas de Thompson, que o termo microplástico ganhou popularidade, sendo aceito pela comunidade científica.

Esses materiais podem ser classificados em primário ou secundário, de acordo com sua origem. Os microplásticos primários são aqueles produzidos em escala micrométrica. Normalmente são utilizados como abrasivos em indústrias de materiais de limpeza, higiene e cosméticos,¹² sendo evidentes em cremes esfoliantes e cremes dentais, e também encontrados na composição de fibras sintéticas. Os microplásticos secundários são originados a partir da degradação de plásticos maiores quando expostos a diferentes condições climáticas e fatores ambientais,¹⁰ como radiação UV, umidade, mudança de temperatura, disponibilidade de oxigênio, entre outros.

Os plásticos são considerados contaminantes potencialmente perigosos para a fauna e flora no ambiente onde se encontram.⁵⁰ Devido ao seu pequeno tamanho e extensa área superficial, diversos contaminantes como metais pesados e poluentes orgânicos persistentes podem aderir na superfície dos microplásticos, atuando assim, como um carreador dessas substâncias por longas distâncias. Esses fatores fazem com que os microplásticos, sejam detritos de grande preocupação ambiental, uma vez que podem causar danos prejudiciais à toda a biodiversidade.

Devido à sua rápida distribuição pelo meio, pesquisas indicam a presença desse material, não só nos oceanos, como também no ar atmosférico,¹⁴ e em ecossistemas de água doce. Por meio de sua elevada disponibilidade, principalmente em ambientes aquáticos, esses detritos podem interagir com os organismos vivos, já que podem ser facilmente confundidos com alimentos em consequência do seu tamanho reduzido. Essa interação pode causar lesões

no trato digestivo, afetar órgãos, tecidos e células, e causar alterações hormonais, podendo resultar em efeitos tóxicos para toda a cadeia alimentar.

3.5 FÁRMACOS NO AMBIENTE

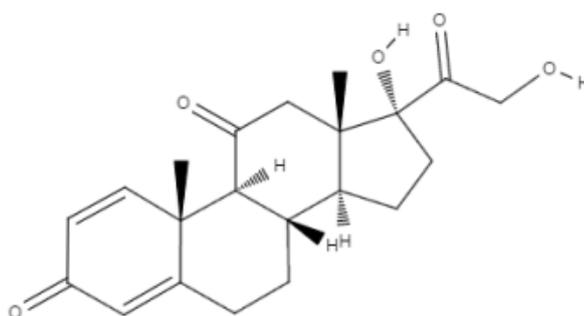
Devido à grande utilização dos fármacos, tem sido detectada e relatada na literatura a presença de diversas classes de medicamentos no ambiente. A contaminação do ambiente, bem como o efeito que essas substâncias podem causar para o meio onde se encontram, desperta interesse para a comunidade científica.⁷⁹ A contaminação dos recursos hídricos pode ocorrer de diferentes maneiras, como muitos medicamentos são de pouca absorção, são facilmente excretados pelo organismo, dessa forma há a presença de fármacos nos efluentes domésticos, a contaminação também pode ocorrer devido ao descarte incorreto de efluentes farmacêuticos e lixos hospitalares. Já a contaminação de águas subterrâneas está associada ao uso de esterco como fertilizantes. No Brasil não há legislação que controle os níveis de fármacos permitidos no ambiente, dessa forma a concentração desses compostos é variável, estando na escala de nano a microgramas por litro.³⁴

3.5.1 Prednisona

Prednisona é um medicamento da classe dos glicocorticoides sintéticos vastamente utilizado para o tratamento de diversas doenças, devido ao seu baixo custo e suas propriedades anti-inflamatórias e imunossupressoras.^{33,40} Os glicocorticoides, ou corticoides, como são comumente conhecidos, são medicamentos esteroideais, que atuam no metabolismo de carboidratos, proteínas e gorduras.⁸⁰ Dependendo da sua utilização a dose diária pode variar de 100 µg a 500 mg.

A prednisona é uma molécula orgânica contendo grupos funcionais como cetona e álcool, de fórmula molecular $C_{12}H_{26}O_5$, massa molar igual a 358,43 g mol⁻¹ e de baixa solubilidade em água (0,011 g L⁻¹). Possui carga formal igual a zero, sendo um composto neutro e pKa de 12,36, o que indica que a prednisona é um ácido fraco.⁸¹ Após sua absorção no organismo, a prednisona é convertida em prednisolona, um princípio metabolicamente ativo.⁴⁰ Sua estrutura é representada na Figura 4.

FIGURA 4 – ESTRUTURA DA PREDNISONA



FONTE: Adaptado de ZANETTE (2018)⁸¹

É vastamente utilizada para tratamento de doenças respiratórias, como a asma, dermatológicas, reumatológicas, como lúpus erimatoso sistêmico e artrite reumatóide oftalmológicas, alérgicas e distúrbios endócrinos, gastrointestinais e osteomusculares, também integra a terapia de alguns cânceres e é indicada para pessoas que passaram por transplantes.⁴⁰ Entretanto, apesar da sua vasta indicação, a prednisona, assim como os corticoides em geral, possui inúmeros efeitos colaterais, podendo atingir todos os sistemas do organismo, como a pele, músculos, causando atrofia muscular, os olhos com desenvolvimento de glaucoma e catarata, sistema cardiovascular com hipertensão arterial, sangramentos gastrointestinais, úlceras, dores de cabeça, ganho de peso, diabetes, dentre outras.⁴¹⁻⁴³ Os efeitos dependem da dose administrada, do tempo de uso e do próprio organismo.⁴³

3.6 ADSORÇÃO

3.6.1 Definição e Classificação

A adsorção pode ser definida como um fenômeno de superfície, que envolve o acúmulo de espécies químicas à uma superfície ou interfase.⁸² Ela ocorre em sistemas líquido-líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido. A substância adsorvida é denominada como adsorbato, enquanto que o material que adsorve é denominado como adsorvente.

Esse fenômeno pode ser classificado de duas maneiras, de acordo com as interações existentes no processo. A adsorção química, também conhecida como quimissorção, é considerada como um processo irreversível onde há troca ou compartilhamento de elétrons,

formando novas ligações entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente.^{82,83} A adsorção física, ou fisissorção, geralmente é um processo reversível, ocorrendo apenas interação relativamente fraca, do tipo Van der Waals, entre adsorvente e adsorbato.

3.6.2 Fatores que afetam a adsorção

Diversos fatores podem afetar o processo de adsorção, sendo a natureza do adsorvente e suas características como área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade e grupos funcionais presentes na superfície, e também a natureza do adsorbato, polaridade, hidrofobicidade, solubilidade e acidez e basicidade.⁸⁴ As condições em que ocorre a adsorção também são fundamentais para o processo, sendo as mais comuns, temperatura, concentração inicial do adsorbato, agitação, quantidade de adsorvente, pH, entre outros.

3.6.3 Materiais Adsorventes

Visto que a adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, materiais que apresentam grande área superficial e estrutura porosa podem ser considerados propícios a atuarem como adsorventes.⁸⁶ Propriedades como, natureza do material, tamanho e distribuição dos poros e polaridade, são características importantes ao avaliar o uso desses materiais e escolhê-los de acordo com o substrato que se quer adsorver.⁸⁷

O processo de adsorção é uma das técnicas físico-químicas mais utilizadas e eficientes para tratamento de águas e efluentes, visando a remoção de contaminantes, como corantes e metais pesados, devido a sua simplicidade de operação e possibilidade de separar e purificar os materiais, depois de adsorvidos.^{85,88,89} Os adsorventes mais utilizados na indústria são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares.

Entretanto, diversos estudos buscam analisar a capacidade de adsorção de materiais de baixo custo, maior disponibilidade no meio, e alta eficiência, como alternativa de otimizar os processos de adsorção, além da preocupação ambiental, em relação ao seu impacto, utilizando materiais renováveis e menos agressivos ao meio. Materiais como argilas, resíduos agrícolas e da biomassa, como cascas de alimentos, são amplamente pesquisadas.

3.7 EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO

O equilíbrio de um sistema de adsorção é estabelecido quando a concentração de adsorbato presente na fase fluída e a concentração de adsorbato presente no sólido (adsorvente), não varia em função do tempo.^{82,85} Esse equilíbrio do processo de adsorção é regido pelos princípios da termodinâmica e pode ser representado pelas isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida, representado por q_e em equilíbrio com a quantidade de adsorbato que permanece na fase fluída, representado por C_e , em uma temperatura constante.

A quantidade de adsorbato adsorvida no adsorvente no equilíbrio, pode ser obtida pela equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Onde, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorbato no equilíbrio, V (L) volume da fase fluída e m (g) massa de adsorvente.

Os modelos de isotermas mais utilizados são as de Langmuir e Freundlich.^{82,85,86} Para avaliar qual modelo melhor se ajusta ao sistema, são aplicadas ambas as equações e verificado o coeficiente de determinação, R^2 , o modelo que apresentar valor de R^2 mais próximo a 1, indica que melhor descreve o processo de adsorção.⁸⁵

3.7.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir considera sistemas de adsorção onde ocorre a formação de monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente contendo um número finito de sítios ativos bem definidos, distribuídos de forma homogênea e com a mesma energia de adsorção.⁸⁶ A isoterma de Langmuir é descrita pela equação (2).

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2)$$

Onde, q_e (mg g^{-1}) representa a quantidade adsorvida, C_e (mg L^{-1}) representa a concentração do adsorbato no equilíbrio, K_L (L g^{-1}) e a_L (L mg^{-1}), a_L está relacionada com a energia de adsorção e K_L é denominada constante de equilíbrio de Langmuir e está relacionada à adsorvidade do adsorbato.

A equação de Langmuir pode ser linearizada para que as constantes a_L e K_L possam ser estimadas, relacionando-as com os coeficientes linear e angular da reta, de acordo com a equação 3.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (3)$$

3.7.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que o processo de adsorção do adsorbato sobre a superfície do adsorvente pode ocorrer de forma infinita e as energias de superfície são heterogêneas.⁸⁶ Essa teoria foi proposta com base em observações empíricas e a isoterma é representada pela equação 4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde, K_F ($g L^{-1}$) indica a capacidade de adsorção do adsorvente, de modo que, quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção. A constante $1/n$ possui valor entre 0 e 1 e está relacionada com a heterogeneidade da superfície, de modo que, quanto mais próximo de 0, maior a heterogeneidade. Essas constantes podem ser determinadas pelos coeficientes angular e linear quando o modelo é linearizado de acordo com a equação 5.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

3.8 CINÉTICA DA ADSORÇÃO

A cinética de adsorção consiste no acompanhamento do processo em função do tempo. Geralmente, ela é composta por 4 etapas: I – difusão de moléculas da fase fluída para os espaços da interfase do sólido; II – difusão das moléculas na superfície externa; III – difusão das moléculas para os poros da fase sólida; IV – adsorção das moléculas nos poros internos da superfície sólida.⁸⁵ O estudo da velocidade de adsorção é realizado por meio da aplicação dos modelos cinéticos aos dados experimentais, os modelos de maior destaque são os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho.

3.8.1 Pseudo-Primeira Ordem

A equação do modelo de pseudo-primeira ordem é uma equação diferencial e a equação 6 é a sua forma já linearizada.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Onde, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (h) e k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem.

3.8.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem, assim como o primeiro modelo, também é uma equação diferencial e sua forma linearizada é representada na equação 7. Onde, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

3.9 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

A variação do calor envolvido no processo de adsorção, ΔH_{ads} e a entropia do processo, ΔS_{ads} podem ser calculadas por meio da equação 8.

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} \quad (8)$$

Onde, K é o valor da constante de equilíbrio que pode ser obtida a partir das isotermas linearizadas de adsorção (K_L ou K_F), R é a constante dos gases ideias ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T (K) representa a temperatura.

Dessa forma, por meio das relações da equação 9, é possível obter o valor de ΔG_{ads} .

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} + \Delta S_{\text{ads}} \quad (9)$$

4 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais foram executados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Interficiais – LAPECI, na Universidade Estadual do Centro-Oeste.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Adsorventes

Microesferas de PET são classificadas como microplásticos secundários e foram obtidas por meio da fragmentação de garrafas pós-consumo. Para a realização desse procedimento foi confeccionado um instrumento composto por um recipiente fechado contendo disco de lixa Flap fixo a um motor de indução, como mostra a Figura 5. Após a obtenção dos microplásticos, esses materiais foram peneirados com peneira granulométrica de 100 Mesh (0,150 mm), lavados com água ultra pura e secos à temperatura ambiente.

FIGURA 5 – SISTEMA UTILIZADO PARA FRAGMENTAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS



FONTE: O autor (2020)

4.1.2 Adsorbato

A Prednisona utilizada como adsorbato foi adquirida comercialmente em uma farmácia de manipulação da cidade de Guarapuava e possui teor de pureza de 98 %. As soluções de diferentes concentrações utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de concentração 10 mg L^{-1} , e usada água ultra pura como solvente. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Fatores que influenciam na capacidade de adsorção foram estudados por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). São eles, pH do meio, concentração das soluções do adsorbato e massa de adsorvente, considerando como resposta à remoção (%) de prednisona pelos microplásticos. Os níveis das variáveis estudadas são mostrados na Tabela 1 e foram definidos de acordo com a literatura.^{33,81}

TABELA 1 – DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL PARA ADSORÇÃO DE PREDNISONA EM MICROPLÁSTICOS

FATOR	NÍVEIS				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
x_1 : pH	2	4	7	10	12
x_2 : Massa de microplástico (mg)	98	200	350	500	602
x_3 : Concentração de prednisona (mg L^{-1})	2,0	3,62	6,0	8,38	10,0

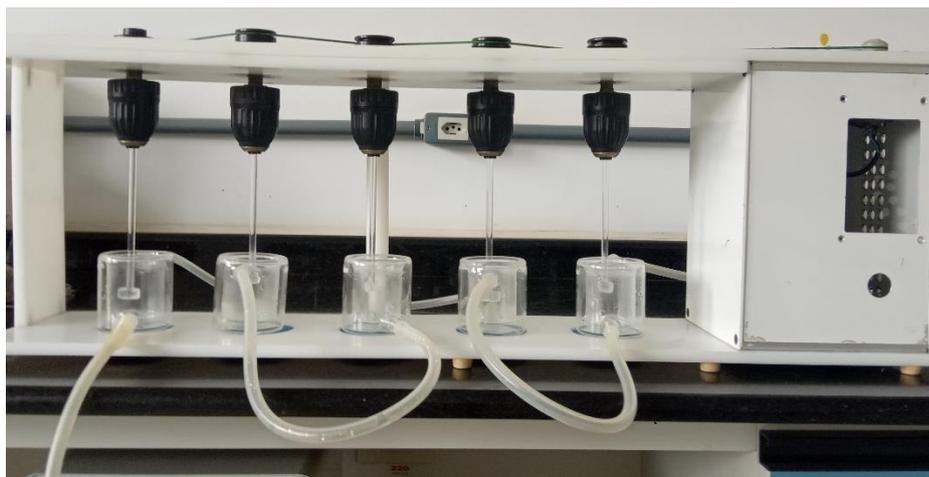
FONTE: O autor (2020)

Foram realizados 18 ensaios sendo, 8 principais, 6 dos pontos axiais e 4 repetições do ponto central. O volume de solução foi fixado em 50 mL e a temperatura em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial foram analisados pelo software Statistica® 8.0 para um nível de significância de 5 %. Foi realizada análise de variância (ANOVA) para avaliar o efeito dos fatores e suas interações na resposta do planejamento, e por meio dos gráficos de superfície de resposta, foi possível determinar a condição experimental em que ocorreu a maior porcentagem de remoção de prednisona pelos microplásticos.

4.3 ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados por meio de um agitador mecânico de cinco eixos (AM5E) acoplado a um termostato (521/3D – Nova Ética), Figura 6, onde cinco soluções foram agitadas, simultaneamente, com a mesma velocidade de rotação e temperatura.

FIGURA 6 – AGITADOR MECÂNICO DE CINCO EIXOS (AM5E)



FONTE: O autor (2020)

As soluções de prednisona (50 mL) com concentrações e pH definidos pelo planejamento experimental, de acordo com a Tabela 1, foram transferidas para cada frasco do aparelho AM5E. Após o equilíbrio térmico do sistema, massas de microplásticos (Tabela 1) foram adicionadas, e a agitação foi mantida constante durante todo o procedimento. Após 48 h, alíquotas de 3,5 mL foram retiradas do meio com auxílio de uma seringa acoplada a um filtro de membrana de PTFE (Politetrafluoretileno, também conhecido como Teflon) hidrofílico com diâmetro de poro de 45 μm e agulha, e analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS, retornando ao frasco no menor tempo possível. Ao fim dos experimentos, as soluções foram filtradas, os sobrenadantes foram descartados de maneira apropriada e os adsorventes mantidos à temperatura ambiente para eliminação de água, para posterior análise.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DA PREDNISONA

A concentração de Prednisona das soluções foi quantificada por Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível, por meio de um Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, localizado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia – CCMN, na UNICENTRO.

Curvas de calibração foram obtidas utilizando-se soluções de diferentes concentrações, entre 2 a 10 mg L⁻¹. A varredura foi realizada entre 200 e 400 nm e a absorvância máxima foi encontrada no comprimento de onda de 242 nm, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e capacidade de 3,5 mL.

4.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A determinação do equilíbrio foi realizada para a condição experimental de pH, massa de adsorvente e concentração de adsorbato que possuiu a maior remoção (%) de prednisona, de acordo com o planejamento fatorial. Dessa forma, foi utilizado o mesmo procedimento experimental e as alíquotas foram retiradas após 0, 1, 12, 24, 36, 48 e 60 h de experimento, para determinar o equilíbrio da adsorção.

4.6 CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo de cinética de adsorção foram realizados ensaios com concentrações de prednisona variando na faixa de 2 a 10 mg L⁻¹ para a melhor condição experimental de massa de microplásticos e pH definidas pelo DCCR, em três temperaturas diferentes, 15, 25 e 45 °C. Os resultados foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo utilizado os valores dos coeficientes de determinação como critério para escolha do melhor ajuste dos dados experimentais. Enquanto que, para o estudo das isotermas de adsorção, as mesmas condições experimentais foram utilizadas, sendo realizado o ajuste para a Isoterma de Langmuir e a Isoterma de Freundlich.

4.7 CARACTERIZAÇÕES

4.7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Foram realizadas análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho para os adsorventes, utilizando um equipamento com Transformada de Fourier (FTIR) da marca Perkin Elmer Frontier, disponível no CCMN, na UNICENTRO. Os espectros foram obtidos utilizando o método de Reflexão Total Atenuada – ATR, na região de 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans, sendo aplicado um torque de aproximadamente 70 N.

4.7.2 Potencial Zeta

A carga superficial dos microplásticos e da prednisona em função do pH do meio, foram obtidas através de medidas de Potencial Zeta, em um equipamento ZetaSizer Nano SZ90, modelo ZEN 1010, da marca Malvern, disponível no bloco CCMN, na UNICENTRO. Para realização dessa análise foram preparadas suspensões em meio de KCl (cloreto de potássio), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises de morfologia e tamanho dos microplásticos de PET após a fragmentação das garrafas pós consumo e peneiradas em peneira granulométrica, foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Pato Branco, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca HITACHI, modelo TM3000.

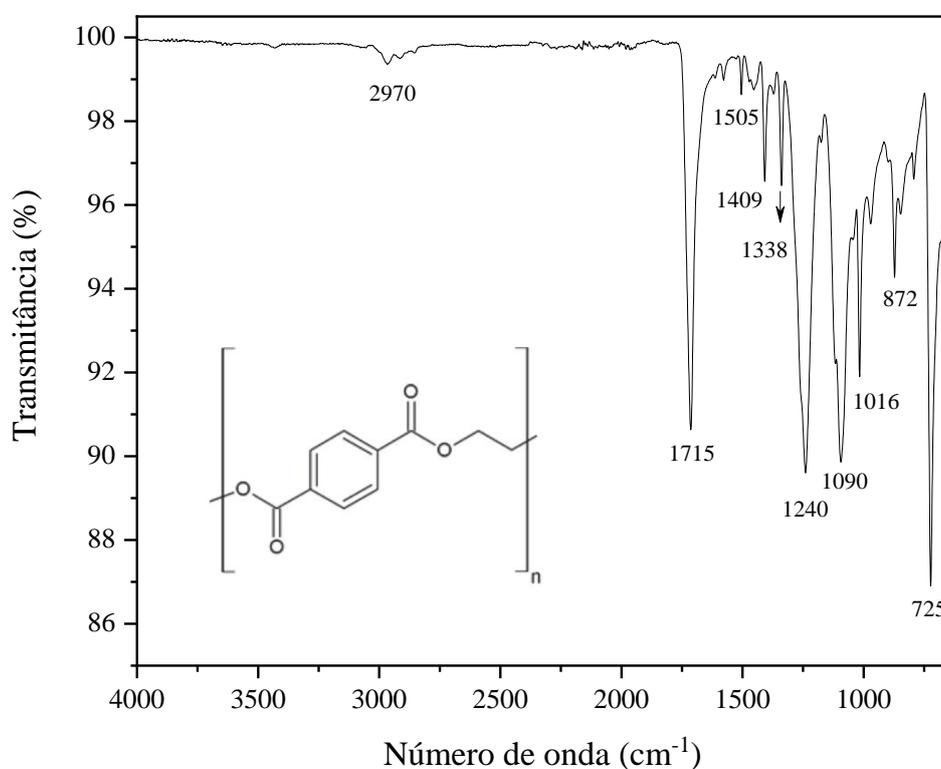
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÕES

5.1.1 Espectroscopia na região de Infravermelho

O espectro de infravermelho obtido para os microplásticos de PET, antes do processo de adsorção de prednisona, é mostrado na Figura 7.

FIGURA 7 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS MICROPLÁSTICOS DE PET



FONTE: O autor (2020)

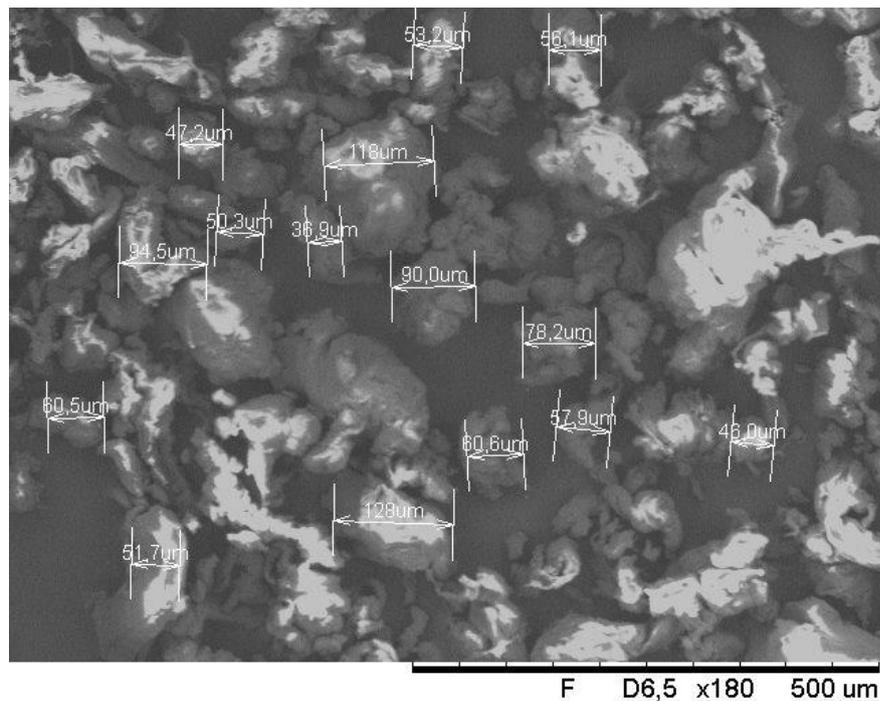
Os sinais em 2970 e 1409 cm^{-1} estão relacionados com estiramentos e deformações das ligações assimétricas de $\text{Csp}^3\text{-H}$. O pico em 1715 cm^{-1} é característico de estiramento da carbonila (C=O) de éster. A existência desse grupo funcional na molécula de PET também é confirmada pela presença dos sinais em 1240 e 1016 cm^{-1} referentes às ligações de C-O . É possível observar que os ésteres estão ligados ao anel aromático, através dos picos característicos dessa ligação em 1338 e 1090 cm^{-1} .^{92,93}

A estrutura da molécula desse polímero também apresenta anel aromático com substituintes ésteres na posição *para* (1 e 4), dessa forma, o sinal em 1505 cm^{-1} é atribuído às ligações ressonantes $\text{C}\cdots\text{C}$ desse anel. Os picos em 872 e 725 cm^{-1} caracterizam a posição dos substituintes e os desdobramentos das ligações fora do plano do anel aromático, respectivamente.^{92,93}

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A morfologia e o tamanho dos microplásticos de PET foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura e o resultado é mostrado na Figura 8.

FIGURA 8 – ANÁLISE DE MEV DOS MICROPLÁSTICOS



FONTE: O autor (2021)

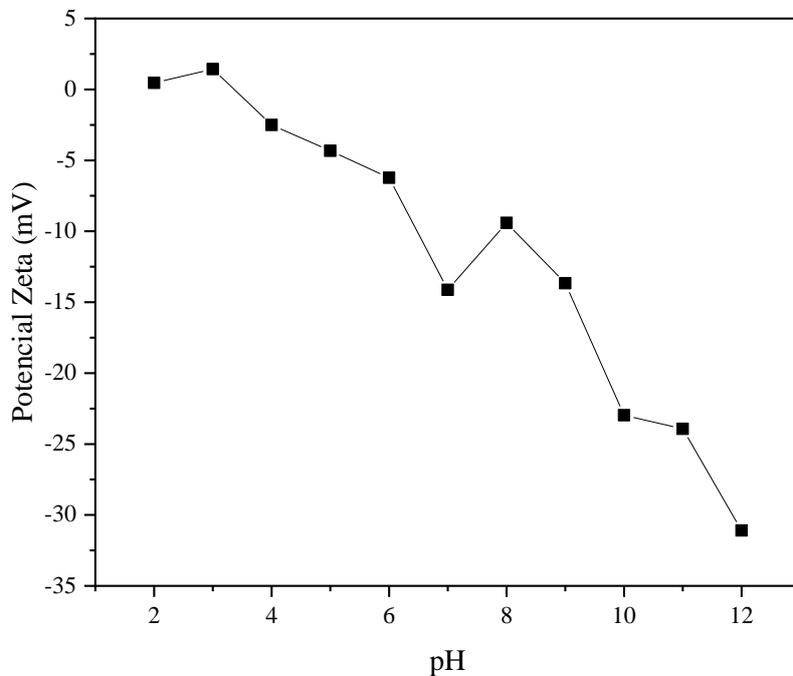
Por meio da morfologia apresentada na Figura 8, é possível observar que os microplásticos de PET apresentam formatos arredondados e irregulares, com tamanhos entre $46,0$ a $118,0\text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente. Essa variação de tamanho se deve ao modo de obtenção dos microplásticos, onde não é possível ter controle sob a forma e a dimensão dos mesmos, dessa forma quando o material é passado pela peneira granulométrica, diversos tamanhos menores que $0,150\text{ mm}$ são utilizados.

5.1.3 Potencial Zeta

Por meio da técnica de potencial zeta é possível obter informações sobre a carga superficial e a estabilidade eletrostática de partículas quando estão em suspensão.^{94,95} Dessa forma, é uma técnica necessária pra entender a influência que essas propriedades têm sobre o processo de adsorção.

As medidas de potencial zeta foram realizadas em triplicatas, na faixa de pH de 2 – 12 e temperatura de 25 °C. O resultado dessa análise para os microplásticos de PET é apresentado na Figura 9.

FIGURA 9 – EFEITO DO pH NO POTENCIAL ZETA DOS MICROPLÁSTICOS



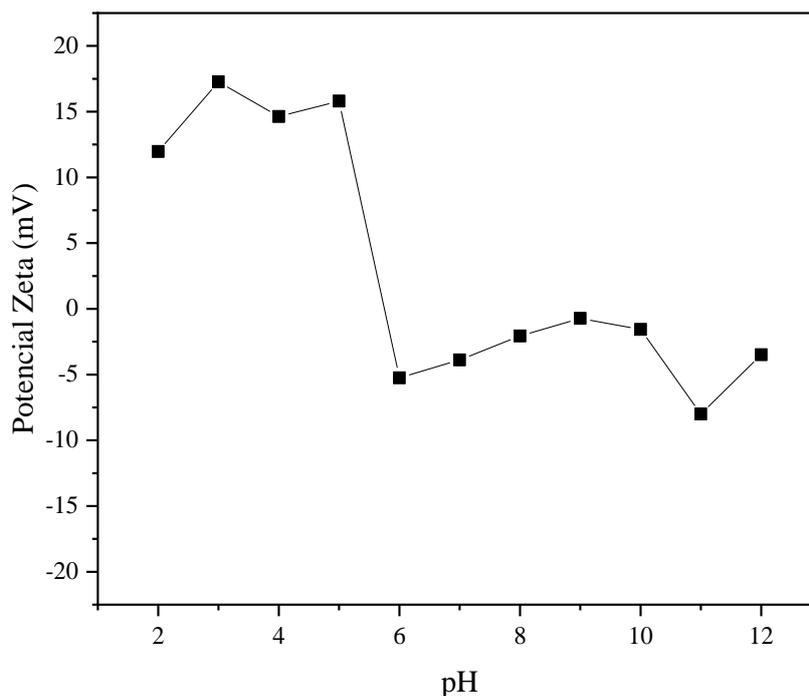
FONTE: O autor (2021)

O ponto isoelétrico (pH_{zpc}) é definido quando, em um determinado pH, as cargas positivas e negativas se igualam, e a superfície do material adquire carga líquida igual a zero, ou seja, fica neutra.⁹⁴ Para os microplásticos de PET, essa propriedade é observada em pH próximo a 3,4, conforme mostra a Figura 9. Na faixa de pH extremamente ácidos (<3,4), o potencial zeta apresenta valores positivos, enquanto na faixa de pH maior que 3,4 o potencial zeta apresenta valores negativos. Esse comportamento é característico de materiais poliméricos e hidrofóbicos, sem quaisquer grupos funcionais de superfície.^{96,97} Isso ocorre devido à

interação com moléculas de água, onde acima de pH 3,4, a adsorção de íons hidróxido é dominante gerando carga interfacial negativa, sendo detectado pela análise de potencial zeta.⁹⁶

O efeito do pH no potencial zeta também foi verificado para a prednisona, e o resultado da análise é apresentado na Figura 10.

FIGURA 10 – EFEITO DO pH NO POTENCIAL ZETA DA PREDNISONA



FONTE: O autor (2021)

Para a prednisona, o ponto isoelétrico ocorreu, aproximadamente, em pH 5,8. Para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, o potencial zeta foi positivo, enquanto para pHs acima do ponto isoelétrico o potencial zeta foi negativo, entretanto, muito próximo de zero. A prednisona é uma molécula de carga formal neutra e pKa igual a 12,36, logo pode ser considerada como um ácido fraco. Dessa forma, em pHs neutros espera-se que o estado de dissociação da molécula seja fraco e o sistema adquira carga formal próxima a zero. Quando o pH da solução se iguala ao pKa do soluto, de acordo com a equação de Henderson de Hasselbalch (Equação 11), aproximadamente 50 % do soluto se encontraria em estado dissociado, alterando o equilíbrio das cargas elétricas do sistema.³³ Para a prednisona, esse fenômeno aconteceria em pHs próximos a 11.

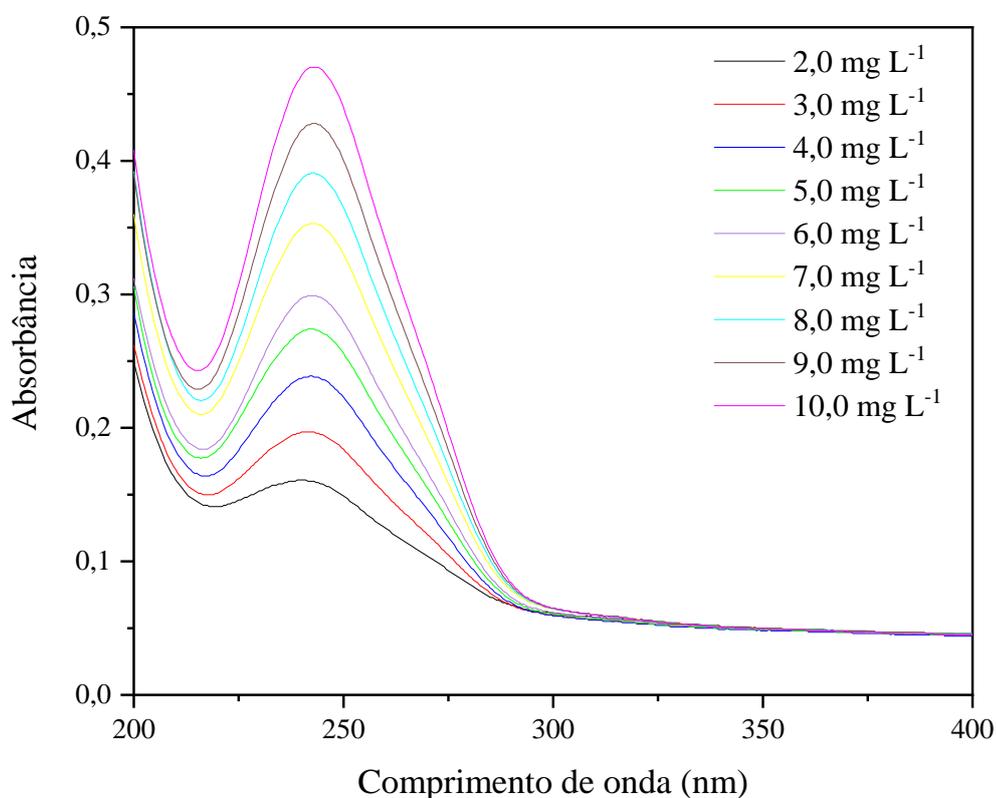
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{Base conjugada}]}{[\text{Ácido}]}\right) \quad (11)$$

Entre a faixa de pH de 3,4 e 5,8, onde são os pontos isoelétricos dos microplásticos de PET e da prednisona, respectivamente, há diferença de cargas entre esses materiais, enquanto o adsorvente adquire carga negativa, o adsorbato apresenta carga positiva. Essa diferença pode gerar atração eletrostática e influenciar no processo de adsorção.

5.2 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

O comprimento de onda no qual a prednisona apresenta máxima absorção foi obtido por meio do espectro de absorção molecular na faixa espectral de interesse (200 a 400 nm), em concordância com as normas da Farmacopeia Brasileira (2019).⁹⁸ A Figura 11 mostra os espectros da varredura realizada com amostras de concentrações entre 2 a 10 mg L⁻¹.

FIGURA 11 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO UV-VIS PARA AMOSTRAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES



FONTE: O autor (2020)

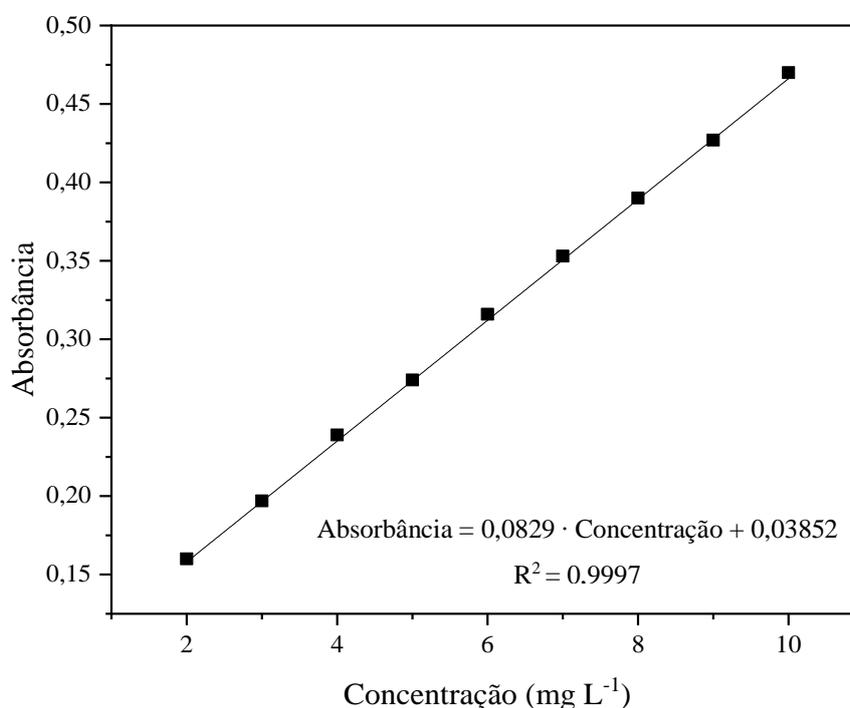
A banda de maior intensidade que caracteriza a prednisona ocorreu no intervalo entre 215 a 285 nm, sendo o comprimento de onda de 242 nm a absorbância máxima para todas as

amostras analisadas; quanto maior a concentração da solução de prednisona, maior a intensidade da absorbância. Também é possível observar o estreitamento do pico com o aumento da concentração, ficando mais definido e próximo do comprimento de onda máximo.

A espectrofotometria UV-VIS é uma técnica utilizada por diversos autores para identificação e quantificação de prednisona. Segundo as recomendações da Farmacopeia Brasileira (2019)⁹⁸, o comprimento de onda de máxima absorção característico do fármaco é em 239 nm, em solução alcohólica. Já Toehwé (2017),⁹⁹ realizou a quantificação de solubilidade da prednisona em diferentes solventes, e o λ utilizado foi de 242 nm. No estudo de adsorção de prednisona por carvão ativado, realizado por Zanette (2018),³³ a concentração do fármaco foi medida por UV-VIS, no $\lambda = 248$ nm. Dessa forma, o λ encontrado está consistente com a literatura.

A curva de calibração da prednisona em diferentes concentrações foi obtida a partir da diluição da solução estoque, de 2 a 10 mg L⁻¹, no comprimento de onda máximo de 242 nm, conforme mostra a Figura 12.

FIGURA 12 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA PREDNISONA EM UV-VIS



FONTE: O autor (2020)

A lei de Lambert-Beer (Equação 10) relaciona a absorbância de uma solução com a sua concentração de uma forma linear. Dessa forma, por meio da equação da reta obtida pela curva de calibração, é possível quantificar a concentração de soluções de prednisona de concentrações

desconhecidas pelas absorvâncias obtidas nas leituras das amostras em espectrofotômetro UV-VIS. Relacionando a curva de calibração com a lei de Lambert-Beer, o valor da absorvidade molar no comprimento de onda estudado ($\lambda = 242 \text{ nm}$) encontrado foi igual a $\varepsilon = 0,05084 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Para soluções aquosas de prednisona com concentrações inferiores a 10 mg L^{-1} o coeficiente de correlação (R^2) da curva de calibração foi igual a 0,9997.

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – DCCR

O Delineamento Composto Central Rotacional é um planejamento de segunda ordem muito utilizado, uma vez que possui pequeno número de ensaios para o ajuste de modelos e superfícies de resposta.³³ A metodologia desse tipo de planejamento consiste em realizar ensaios em um ponto central e, a partir de suas réplicas, obter estimativas de erros e de pontos axiais de modo que não é necessário realizar duplicatas ou triplicatas de ensaios da matriz principal do planejamento.

Os resultados obtidos a partir dos experimentos da DCCR para a adsorção de prednisona em microplásticos secundários de PET são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 – MATRIZ DO DCCR E REMOÇÃO DE PREDNISONA POR MICROPLÁSTICOS

Ensaio	VARIÁVEIS CODIFICADAS			pH	VARIÁVEIS REAIS		Remoção (%)
	x ₁	x ₂	x ₃		Massa de Adsorvente (mg)	Concentração de Adsorbato (mg L ⁻¹)	
1	-1	-1	-1	4	200	3,62	15
2	-1	-1	1	4	200	8,38	10,5
3	-1	1	-1	4	500	3,62	17,3
4	-1	1	1	4	500	8,38	20,5
5	1	-1	-1	10	200	3,62	8,4
6	1	-1	1	10	200	8,38	4,3
7	1	1	-1	10	500	3,62	9,6
8	1	1	1	10	500	8,38	7,5
9	-1,68	0	0	2	350	6,00	11,2
10	1,68	0	0	12	350	6,00	6
11	0	-1,68	0	7	98	6,00	9,8
12	0	1,68	0	7	602	6,00	14,4
13	0	0	-1,68	7	350	2,00	7,6
14	0	0	1,68	7	350	10,00	8,2
15	0	0	0	7	350	6,00	7,9
16	0	0	0	7	350	6,00	7,6
17	0	0	0	7	350	6,00	7,9
18	0	0	0	7	350	6,00	12,2

FONTE: O autor (2021)

Por meio da realização desse tipo de planejamento, foi possível determinar qual a condição experimental que os microplásticos de PET possuem a maior remoção (%) de prednisona em meio aquoso, à temperatura de 25 °C. De modo geral, observa-se taxas de adsorção variando entre 4,3 a 20,5 %. Entretanto, o ensaio que apresentou a maior porcentagem de remoção (20,5 %) foi o ensaio 4, com pH = 4, 500 mg de microplásticos e concentração de prednisona = 8,38 mg L⁻¹.

Ao comparar a resposta do ensaio 4 (20,5 %) com o ensaio 8 (7,5 %), onde o pH muda do nível mais baixo, ou seja, pH = 4, para o nível mais alto, pH = 10, e os outros fatores são

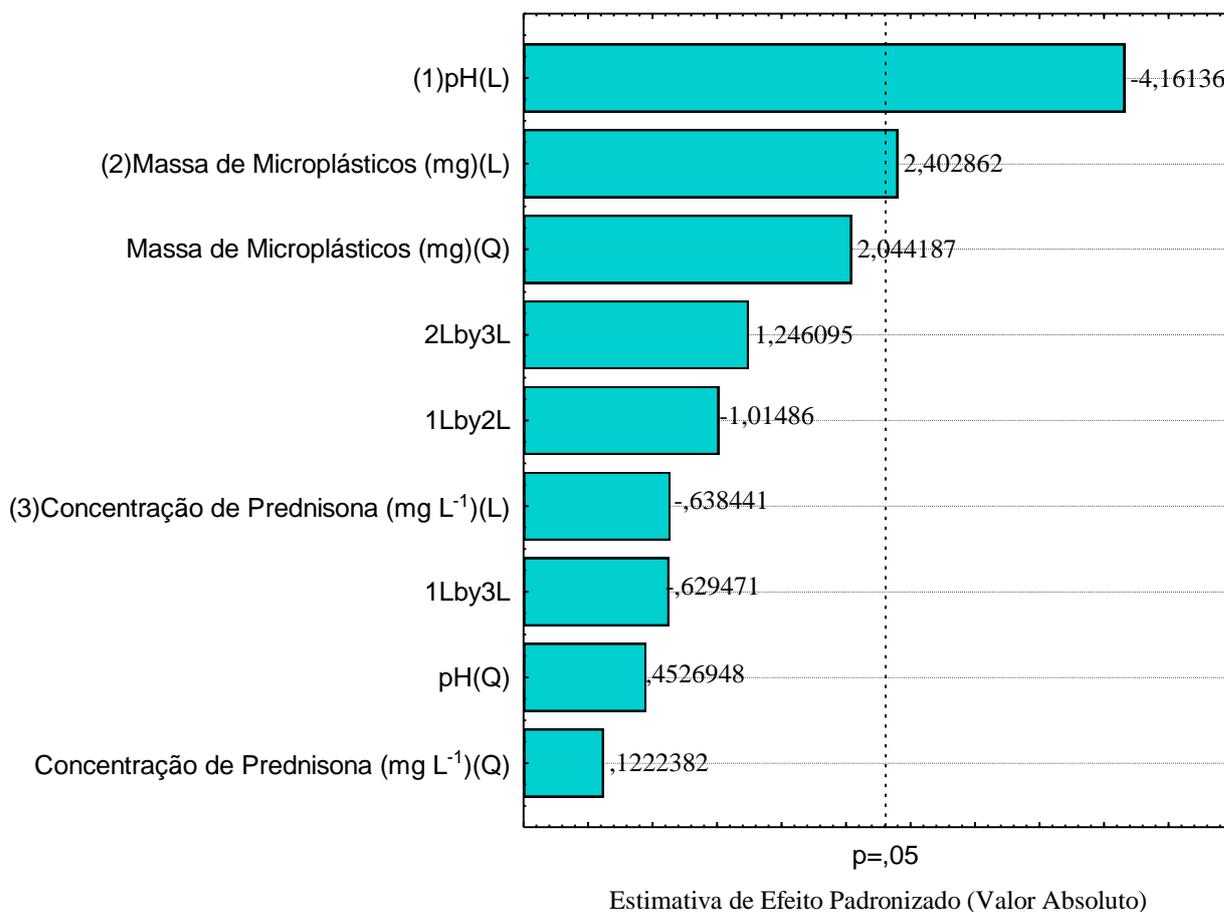
mantidos constantes (500 mg e 8,38 mg L⁻¹), observa-se um aumento de 13 % na remoção de prednisona em pH ácido, mostrando que esse fator influencia no processo de adsorção.

Intuitivamente espera-se que a relação entre quantidade de adsorvente e remoção de adsorbato seja diretamente proporcional, ou seja, com o aumento da massa de microplásticos no meio reacional, haja também um aumento na porcentagem de remoção da prednisona, uma vez que, haveriam mais sítios disponíveis para que ocorra o processo de adsorção. Essa influência pode ser confirmada ao comparar os ensaios 2 (10,5 %) e 4 (20,5 %), ocorrendo aumento de 10 % na remoção, quando a quantidade de microplásticos utilizado passa de 200 para 500 mg.

Para avaliar a relação do processo com a concentração das soluções de prednisona, é possível comparar os ensaios 7 (9,6 %) e 8 (7,5 %), onde o pH e a quantidade de microplásticos são mantidos constantes. É possível observar que há a variação de aproximadamente 2,1 % quando a concentração varia de 3,62 a 8,38 mg L⁻¹, indicando que, variando apenas esse fator, não houve grande influência no processo de adsorção.

Para avaliar se os fatores e suas interações estudadas no planejamento experimental possuem influência significativa para a remoção (%) de prednisona pelos microplásticos de PET, no intervalo de confiança de 95 %, foi realizado o Gráfico de Pareto, mostrado na Figura 13 e Análise de Variância (ANOVA), apresentado na Tabela 3.

FIGURA 13 – GRÁFICO DE PARETO PARA A REMOÇÃO DE PREDNISONA



FONTE: O autor (2021)

Os termos lineares estão relacionados aos níveis da matriz do planejamento, ou seja, quando os ensaios passam de -1 para +1. Os termos quadráticos estão relacionados com os pontos axiais, quando se passa do nível -1,68 para +1,68. A partir do gráfico de Pareto é possível analisar todos os fatores, além das suas interações e os níveis que podem ter efeito significativo para a resposta do planejamento.

A partir do gráfico de Pareto, apresentado na Figura 13, é possível observar que apenas o termo linear do pH e o termo linear da massa de adsorvente apresentaram efeito significativo para o processo de adsorção de prednisona pelos microplásticos de PET, para um nível de confiança de 95 %, ou seja, com p-valores < 0,05. A concentração de adsorbato e as interações entre os fatores não possuíram efeito significativo para a resposta.

O pH é o fator que possui o efeito mais significativo para a resposta do planejamento. Esse efeito é negativo, ou seja, a remoção de prednisona é favorecida para os ensaios com o nível mais baixo (-1), em pH ácido. Isso ocorre devido à diferença de cargas existentes entre a superfície dos microplásticos de PET e as moléculas de prednisona em pH próximo a 4, de

acordo com as análises de potencial zeta. Já a massa de adsorvente possui efeito positivo, ou seja, quando houve aumento da massa de microplásticos, houve também aumento da remoção de prednisona das soluções, uma vez que há mais sítios ativos disponíveis para que ocorra o processo de adsorção.

TABELA 3 –ANOVA PARA A REMOÇÃO DE PREDNISONA POR MICROPLÁSTICOS DE PET

Fatores	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática	F_{calculado}	p-valor
x₁: pH (L)	131,1660	1	131,1660	17,31690	0,003159
pH (Q)	1,5523	1	1,5523	0,20493	0,662793
x₂: Massa de adsorvente (L)	43,7329	1	43,7329	5,77375	0,042984
Massa de adsorvente (Q)	31,6513	1	31,6513	4,17870	0,075184
x ₃ : Concentração de Prednisona (L)	3,0874	1	3,0874	0,40761	0,541028
Concentração de Prednisona (Q)	0,1132	1	0,1132	0,01494	0,905725
x ₁ ; x ₂	7,8012	1	7,8012	1,02994	0,339879
x ₁ ; x ₃	3,0013	1	3,0013	0,39623	0,546593
x ₂ ; x ₃	11,7613	1	11,7613	1,55275	0,247982
Resíduo	60,5956	8	7,5744		
Falta de Ajuste	46,0156	5	9,2031	1,89365	0,317807
Erro Puro	14,5800	3	4,8600		
Total	293,5761	17			

FONTE: O autor (2021)

Por meio dos resultados da ANOVA, Tabela 3, é possível confirmar os fatores que possuem efeito significativo no processo de adsorção. O termo linear do pH e da massa de adsorvente foram as variáveis que possuíram valores de $F > F_{\text{tabelado}} (17;3;0,05 = 4,45)$ e p-valores $< 0,05$, estando de acordo com o resultado do Gráfico de Pareto.

O processo de adsorção de prednisona pelos microplásticos pode ser descrito pelo modelo quadrático, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) apresentado foi de 0,7936, o que indica que o modelo consegue explicar 79,36 % da variabilidade dos dados experimentais do processo de adsorção. Ao avaliar a falta de ajuste, também é possível perceber que ela não é significativa para o processo em um nível de confiança de 95 %, apresentando p-valor $> 0,05$

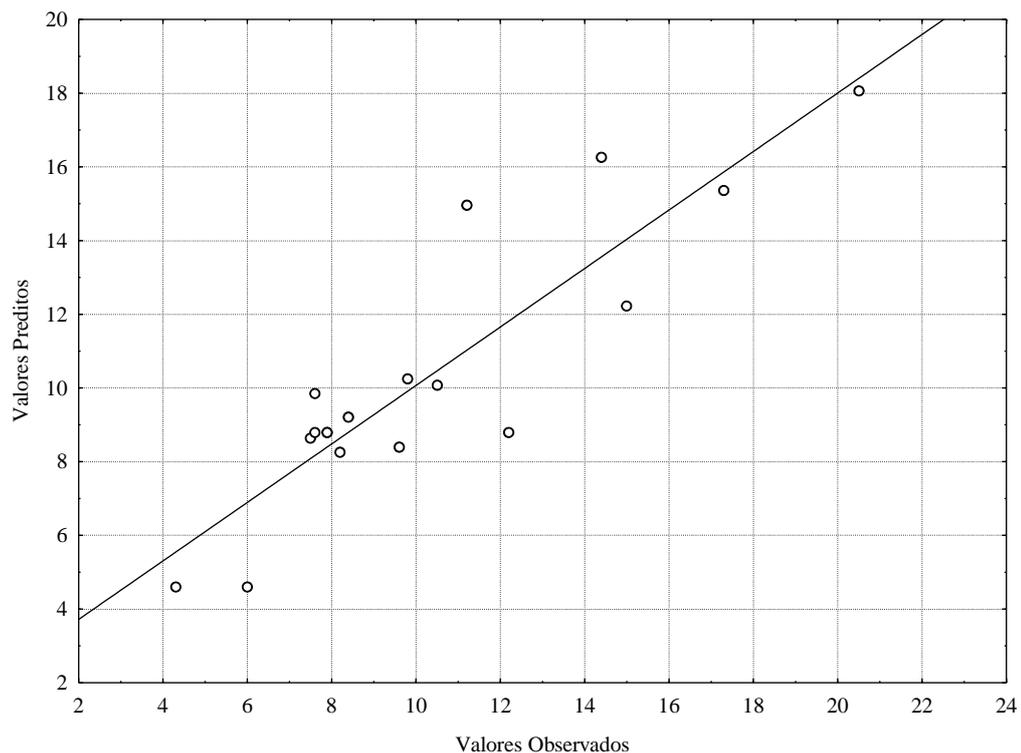
e $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, o que indica também que os dados experimentais se ajustam ao modelo quadrático.

Ainda, de acordo com a análise de regressão, ao utilizar apenas os fatores que foram significativos para o experimento, o modelo resultante é representado pela Equação 12.

$$\text{Remoção} = 8,78847 - 6,22131 x_1 + 3,58056 x_2 \quad (12)$$

A Figura 14 apresenta um comparativo entre os valores observados experimentalmente para a remoção (%) de prednisona pelos microplásticos de PET e os valores preditos pelo modelo quadrático. É possível observar que os pontos estão muito próximos da reta, o que indica um bom ajuste.

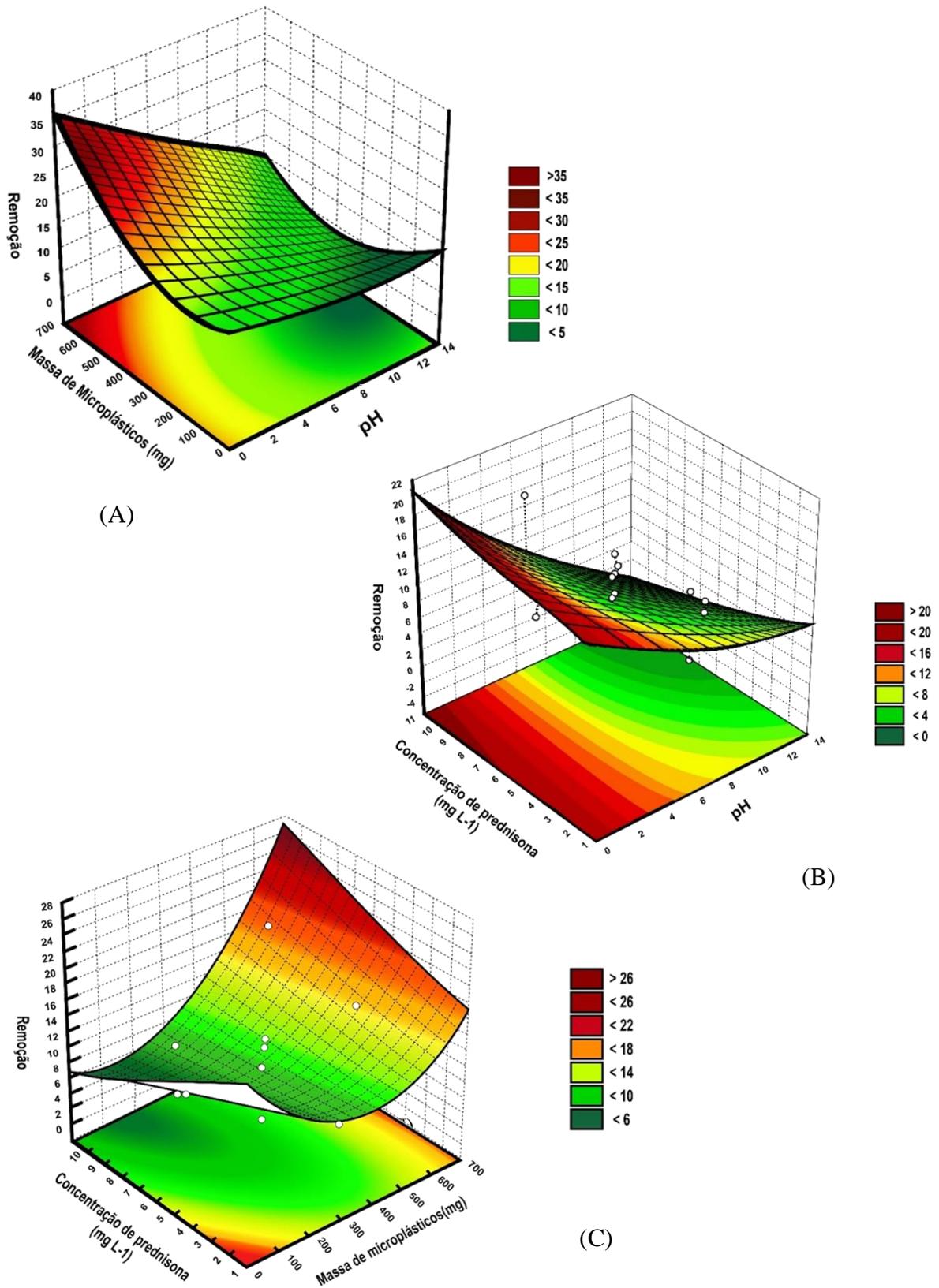
FIGURA 14 – COMPARATIVO ENTRE OS VALORES OBSERVADOS E PREDITOS



FONTE: O autor (2021)

As figuras 15A, 15B e 15C ilustram as superfícies de resposta obtidas por meio do planejamento fatorial.

FIGURA 15 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE PREDNISONA



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: (A) pH vs Massa de Adsorvente

(B) pH vs Concentração de Adsorbato

(C) Massa de Adsorvente vs Concentração de Adsorbato

Por meio das superfícies de resposta é possível observar que houve considerável remoção de prednisona pelos microplásticos de PET e que a resposta foi mais significativa em regiões específicas das condições experimentais. Na Figura 15(A), a remoção é favorecida pelo aumento da massa de microplásticos em pHs ácidos. A Figura 15(B) mostra que a concentração de adsorbato não possui efeito significativo para a remoção de prednisona, quando a massa de microplásticos é constante, a eficiência do processo de adsorção é maior considerando apenas o pH do meio. A região onde se obtém as maiores taxas de remoção está em pH ácidos. Comparando a resposta para a massa de adsorvente e a concentração de adsorbato, Figura 15(C), as maiores taxas de remoção ocorrem quando a massa de microplásticos é maior. Ao fixar a massa de adsorvente no nível mais elevado, a maior taxa de remoção ocorre em maiores concentrações de prednisona. Assim, por meio do gráfico de superfície de resposta, a remoção é maior quanto maior for a quantidade de microplásticos e prednisona disponível na solução.

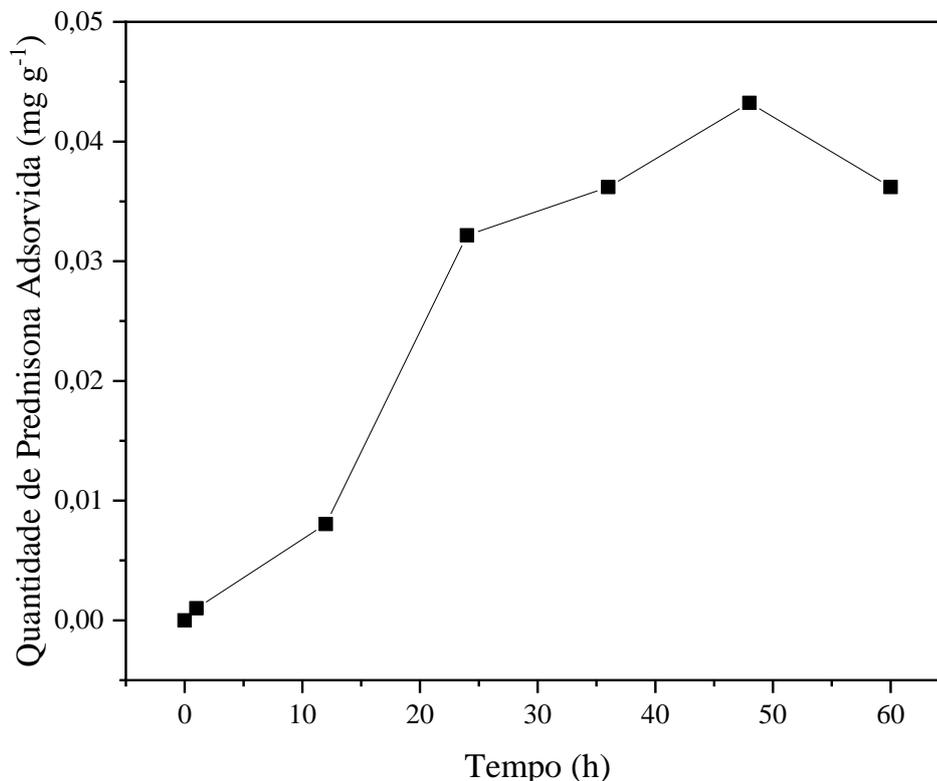
Por meio do planejamento experimental é possível indicar quais são os fatores estudados que mais influenciam no processo de adsorção de prednisona pelos microplásticos de PET e qual a região onde esse fenômeno ocorre de maneira mais elevada, sendo evidenciado maiores taxas de remoção em pHs ácidos e maiores quantidades de adsorvente.

5.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO

5.4.1 Equilíbrio de Adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado para o ensaio que apresentou maiores taxas de remoção de prednisona pelos microplásticos (Ensaio 4). As alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados, e a relação entre quantidade adsorvida e tempo é mostrada na Figura 16.

FIGURA 16 – QUANTIDADE ADSORVIDA EM CADA TEMPO ESTUDADO



FONTE: O autor (2021)

A figura 16 mostra que a quantidade adsorvida aumenta com o tempo até atingir um valor máximo em 48 h. Nas primeiras 24 h de experimento, a adsorção ocorre de maneira mais elevada. Entre 24 h e 48 h a adsorção ocorre de forma menos expressiva que no intervalo de tempo anterior. A resposta entre 48 e 60 h mostra que o sistema passa a desorver a prednisona. Desta forma, foi considerado o tempo de equilíbrio em 48 h.

O tempo em que ocorre o processo de desorção, pode ser uma evidência do quão nocivo os microplásticos de PET contendo prednisona adsorvida em sua superfície podem ser para o ambiente, uma vez que a liberação desse fármaco ocorre com rápida velocidade.

5.4.2 Estudo Cinético

O estudo cinético da adsorção de prednisona nos microplásticos de PET foi realizado a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os dados experimentais foram ajustados de acordo com as equações 6 e 7. As constantes de velocidade, k_1 e k_2 foram determinados a partir da equação da reta obtida com a regressão linear dos dados experimentais,

onde o coeficiente angular para o modelo de pseudo-primeira ordem e pelo coeficiente linear e angular para o modelo de pseudo-segunda ordem.

Por meio dos coeficientes de correlação, R_1 e R_2 , obtidos pela linearização das equações, foi possível avaliar em qual modelo cinético os dados melhor se adequaram. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4, para as três temperaturas estudadas, 15, 25 e 45 °C.

TABELA 4 – DADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

T (°C)	C _o (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Modelo Cinético			
			Pseudo 1ª Ordem		Pseudo 2ª Ordem	
			k ₁ (h ⁻¹)	R ₁	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ₂
15	2,0	0,056694813	0,01615	0,87322	3,070235609	0,97231
	4,0	0,030156815	0,00508	0,97979	1,022615131	0,51923
	6,0	0,044632087	0,01263	0,8455	2,145445084	0,97087
	8,0	0,054282268	0,00617	0,90425	6,007245233	0,92308
	10,0	0,054282268	0,00163	0,9842	0,201493055	0,64474
25	2,0	0,039806996	0,02287	0,88353	21,32321622	0,98101
	4,0	0,069963812	0,0431	0,90399	11,47425583	0,74112
	6,0	0,110977081	0,0467	0,88106	0,7957883	0,64362
	8,0	0,098914355	0,03252	0,84698	5,264479272	0,72142
	10,0	0,149577805	0,03677	0,92501	0,758447111	0,73596
45	2,0	0,038600724	0,06115	0,86132	3,897803033	0,74644
	4,0	0,042219542	0,0135	0,81144	38,70557681	0,98949
	6,0	0,030156815	0,00597	0,9306	42,18931459	0,93199
	8,0	0,060313631	0,0102	0,91311	8,612987013	0,79668
	10,0	0,109770808	0,01022	0,82226	16,20031522	0,98625

FONTE: O autor (2021)

Analisando os coeficientes de determinação, R_1 e R_2 , é possível observar que os dados experimentais apresentaram melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem,

com valores de R_1 variando entre 0,81 – 0,99, enquanto que, os valores de R_2 se encontram na faixa de 0,51 – 0,98.

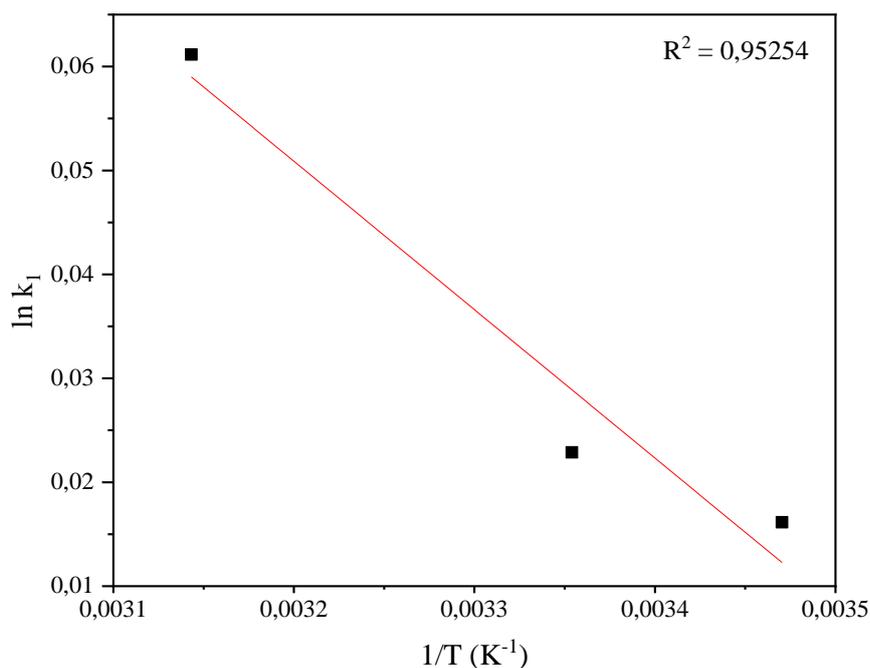
O modelo de pseudo-primeira ordem é tradicionalmente o modelo mais convencional utilizado em modelagens cinéticas, além de ser mais adequada para os primeiros estágios do processo de adsorção.⁸⁵ O modelo de pseudo-primeira ordem indica que a adsorção ocorre com a ocupação do adsorbato de apenas um sítio ativo do adsorvente.⁸⁵ A constante, k_1 , do modelo de pseudo-primeira ordem é definida como uma proporcionalidade direta entre a taxa de adsorção e a distância do sistema do equilíbrio.

5.4.3 Energia de Ativação

A energia de ativação foi obtida pelo gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, como mostra a Figura 17. Ao relacionar a equação da reta com a equação de Arrhenius, equação 13, o coeficiente angular da reta forneceu o valor de $-E_a/R$. Dessa forma, o valor obtido para a energia de ativação foi de $11,87 \text{ kJ mol}^{-1}$, caracterizando o processo de adsorção como físico.⁸⁵

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

FIGURA 17 – GRÁFICO DE ARRHENIUS



FONTE: O autor (2021)

5.4.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas da adsorção de prednisona nos microplásticos de PET foram realizadas para os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, os dados experimentais foram ajustados de acordo com as equações linearizadas 3 e 5, as constantes de equilíbrio K_L e K_F , e os coeficientes de determinação, R_L e R_F , para as três temperaturas estudadas, (15, 25 e 45 °C) foram obtidos e são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – DADOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Modelo de Isoterma	Dados do Equilíbrio	Temperaturas		
		15 °C	25 °C	45 °C
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,009939038	0,018077095	0,02150311
	Q (mg g ⁻¹)	0,329228945	0,214320464	0,117183151
	R_L	0,62116	0,4948	0,87875
Freundlich	K_F (L mg ⁻¹)	0,009406917	0,015527385	0,022508325
	1/n	1,13731	1,43612	0,55963
	R_F	0,98909	0,94504	0,94607

FONTE: O autor (2021)

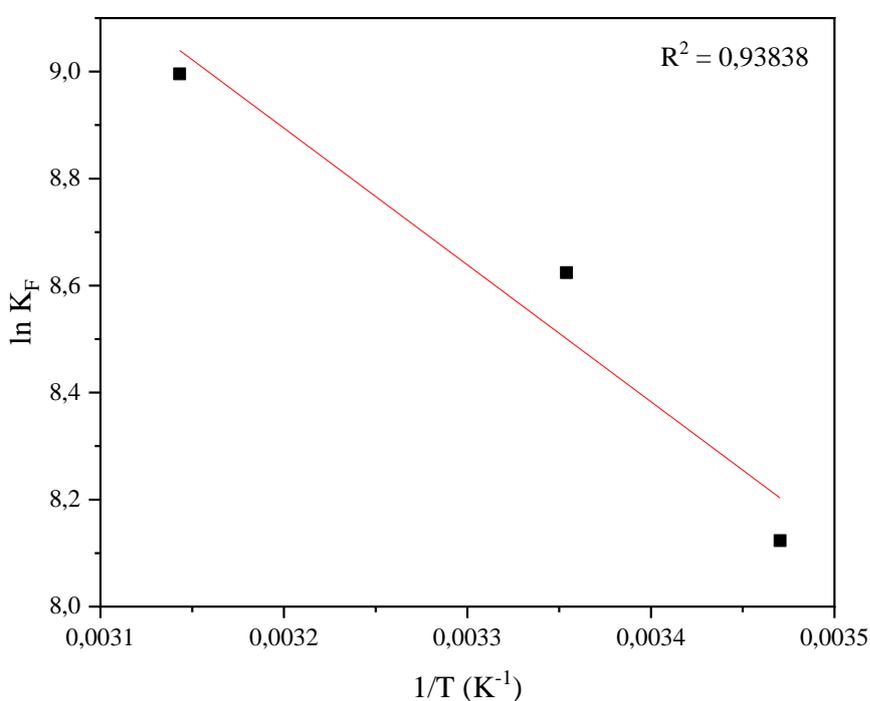
As isotermas de adsorção são capazes de fornecer informações sobre o mecanismo do processo de adsorção do sistema, e como ocorre a interação entre adsorvente e adsorbato. A partir dos valores dos coeficientes de determinação, os dados experimentais foram melhores adequados ao modelo de isoterma de Freundlich para as três temperaturas estudadas. Esse modelo indica que a superfície do adsorvente apresenta características heterogêneas e que o processo de adsorção pode ocorrer em multicamadas.^{85,86} A heterogeneidade da superfície pode estar relacionada com as diferenças de tamanhos e formas de microplásticos utilizadas no processo de adsorção, conforme o que evidencia a análise de MEV.

O parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich é utilizado para medir a intensidade do processo de adsorção ou a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Quando $1 < 1/n < 10$, a adsorção é favorável,⁸⁵ dessa forma, para a adsorção de prednisona em microplásticos de PET, o processo é favorável apenas para as temperaturas de 15 e 25 °C, não sendo favorável para temperaturas mais elevadas, como 45 °C.

5.4.5 Estudo Termodinâmico

É possível avaliar e interpretar qual o efeito da temperatura no processo de adsorção por meio dos parâmetros termodinâmicos. Por meio da equação linearizada de Van't Hoff, equação 8, é possível determinar os valores de entalpia de adsorção, ΔH_{ads} e entropia de adsorção, ΔS_{ads} , através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. O gráfico de Van't Hoff é apresentado na Figura 18.

FIGURA 18 – GRÁFICO DE VAN'T HOFF



FONTE: O autor (2021)

Foram obtidos valores positivos de entalpia e entropia, indicando que o processo é reversível e de natureza endotérmica, e que ocorre aumento no grau de liberdade na interface sólido-líquido. Com esses parâmetros, também foi possível calcular a energia livre de Gibbs, ΔG_{ads} , por meio da equação 9, onde foram obtidos valores negativos para as três temperaturas, o que indica que o processo de adsorção ocorre de forma espontânea.

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de prednisona pelos microplásticos de PET são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

T (°C)	K_F (L mol ⁻¹)	Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção		
		ΔH_{ads} (J mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG_{ads} (J mol ⁻¹)
15	3371,72126	307,5186187	2,053802588	-284,284597
25	5565,480606			-304,8226229
45	8067,65893			-345,8986747

FONTE: O autor (2021)

6 CONCLUSÕES

A interação entre microplásticos de PET e prednisona foi investigada, e a partir do delineamento composto central rotacional realizado, foi possível observar quais foram os fatores que influenciam de maneira significativa no processo de adsorção. O pH e a massa de adsorvente foram os fatores determinantes para aumento da remoção de prednisona no meio pelos microplásticos. De forma que, a adsorção é favorecida para maiores quantidades de adsorvente em pH ácido. A remoção máxima obtida foi de aproximadamente 20,5 %, um valor consideravelmente alto, quando considerada a presença dos microplásticos de PET atuando como transportadores de poluentes.

De acordo com as análises realizadas, a adsorção de prednisona pelos microplásticos de PET é uma adsorção física, que ocorre de forma espontânea e endotérmica. O modelo cinético que melhor se adequa aos dados experimentais é o modelo de pseudo-primeira ordem e a isoterma de Freundlich, que sugere que o processo ocorre em multicamadas e que o adsorvente apresenta superfície heterogênea. O sistema entra em equilíbrio em 48 h, entretanto inicia-se o processo de dessorção em aproximadamente 60 h, dessa forma, os microplásticos podem carrear por longas distâncias e liberar a prednisona para o meio rapidamente, aumentando sua capacidade de poluição.

REFERÊNCIAS

1. ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. DE. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. v. 19, p. 121–132, 2009.
2. ALMEIDA, P.M.M.C.; MAGALHÃES, V. H. S. **Polímeros**. Porto: Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Fernando Pessoa, 2004.
3. WRIGHT, S. L.; KELLY, F. J. Plastic and Human Health: A Micro Issue? **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 12, p. 6634–6647, 2017.
4. **Our planet is drowning in plastic pollution**. Disponível em: <<https://www.unenvironment.org/interactive/beat-plastic-pollution/>>. Acesso em: 27/11/2020.
5. **Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico**. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br>>. Acesso em: 27/11/2020.
6. MWANZA, B. G.; MBOHWA, C. Drivers to Sustainable Plastic Solid Waste Recycling: A Review. **Procedia Manufacturing**, v. 8, n. October 2016, p. 649–656, 2017.
7. JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, p. 1655–1734, 2015.
8. YUE, Q. F. et al. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts. **Polymers**, v. 5, n. 4, p. 1258–1271, 2013.
9. DE CARVALHO, D. G.; BAPTISTA NETO, J. A. Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Ocean and Coastal Management**, v. 128, p. 10–17, 2016.
10. COLE, M. et al. Microplastics as contaminants in the marine environment : A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.
11. MASURA, J.; BAKER, J.; FOSTER, G. et al. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments, 2015.
12. DERRAIK, J. G. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 9, p. 842-852, 2002.
13. IOAKEIMIDIS, C. et al. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–8, 2016.
14. DRIS, R. et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 290–293, 2016.
15. BOERGER, C. M. et al. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 12, p. 2275–2278, 2010.

16. KOELMANS, A. A. et al. Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 7, p. 3315–3326, 2016.
17. WANG, Q. et al. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 87, p. 272–280, 2020.
18. HOLMES, L. A.; TURNER, A.; THOMPSON, R. C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. **Environmental Pollution**, v. 160, n. 1, p. 42–48, 2012.
19. HÜFFER, T.; HOFMANN, T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 194–201, 2016.
20. BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 140, p. 14–21, 2014.
21. WANG, F.; SHIH, K. M.; LI, X. Y. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. **Chemosphere**, v. 119, p. 841–847, 2015.
22. GUO, X.; WANG, J. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, 2019.
23. RAZANAJATOVO, R. M. et al. Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 516–523, 2018.
24. LIU, X. et al. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics. **Chemosphere**, v. 226, p. 726–735, 2019.
25. ELIZALDE-VELÁZQUEZ, A. et al. Sorption of three common nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) to microplastics. **Science of the Total Environment**, v. 715, 2020.
26. BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Revisão sobre fármacos no ambiente. **Revista DAE**, v. 66, n. 210, p. 78–95, 2018.
27. RAMIREZ, A. J. et al. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: Results of a national pilot study in the United States. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2587–2597, 2009.
28. MIAO, X. S.; KOENIG, B. G.; METCALFE, C. D. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 952, n. 1–2, p. 139–147, 2002.
29. KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002.

30. TERNES, T. A. et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 81–90, 1999.
31. LIU, S. et al. Steroids in marine aquaculture farms surrounding Hailing Island, South China: Occurrence, bioconcentration, and human dietary exposure. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 400–407, 2015.
32. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.
33. ZANETTE, J. C. et al. A study on the removal of prednisone from aqueous solutions by adsorption onto a vegetal activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 11, p. 2328–2337, 2018.
34. FERRARI, B. et al. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 55, n. 3, p. 359–370, 2003.
35. KUGATHAS, S.; WILLIAMS, R. J.; SUMPTER, J. P. Prediction of environmental concentrations of glucocorticoids: The River Thames, UK, as an example. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 15–23, 2012.
36. CREUSOT, N. et al. Identification of synthetic steroids in river water downstream from pharmaceutical manufacture discharges based on a bioanalytical approach and passive sampling. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 7, p. 3649–3657, 2014.
37. CHANG, H.; HU, J.; SHAO, B. Occurrence of natural and synthetic glucocorticoids in sewage treatment plants and receiving river waters. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 3462–3468, 2007.
38. CHANG, H.; WAN, Y.; HU, J. Determination and source apportionment of five classes of steroid hormones in urban rivers. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 20, p. 7691–7698, 2009.
39. CHEN, Q. et al. Glucocorticoid activity detected by in vivo zebrafish assay and in vitro glucocorticoid receptor bioassay at environmental relevant concentrations. **Chemosphere**, v. 144, p. 1162–1169, 2016.
40. ANVISA. **Bulário Eletrônico**. Disponível em:
<<https://consultas.anvisa.gov.br/#/bulario/q/?nomeProduto=PREDNISONA>>. Acesso em: 6/02/2021.
41. BECKER, D. E. Basic and clinical pharmacology of Glucocorticosteroids. **Anesthesia Progress**, v. 60, n. 1, p. 25–32, 2013.
42. MANSON, S. C. et al. The cumulative burden of oral corticosteroid side effects and the economic implications of steroid use. **Respiratory Medicine**, v. 103, n. 7, p. 975–994, 2009.

43. SCHÄCKE, H.; DÖCKE, W.-D.; ASADULLAH, K. Mechanisms involved in the side effects of glucocorticoids. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 96, p. 23–43, 2002.
44. CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo, 2013.
45. WAN, E.; GALEMBECK, E. Polímeros Sintéticos. **Química Nova na Escola**, Edição Especial, p. 5–8, 2001.
46. MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª ed. São Paulo, 2004.
47. NITSCHKE, M.; PASTORE, M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 25, n. 5, p. 772–776, 2002.
48. KREVELEN, D. W. V. K. TE N. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. 4ª ed. Oxford, 2009.
49. BECERRA, A. F. C. **Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições**. 223 f. Dissertação (mestrado Engenharia Química e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
50. OLIVATTO, G. P. **Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara**. 155 f. Dissertação (mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
51. AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.
52. REIS, J. H. C. DOS. **Novos monômeros obtidos a partir do metacrilato de glicidila, bisfenol A e 4,4'-isopropilidenodicyclohexanol: síntese, caracterização estrutural e propriedades de compósitos para utilização em resinas de restauração dental**. 194 f. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
53. CURTI, P.S. [2007]. **Estudos da reação de despolimerização do PET, pós consumo em meio alcalino anidro: parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 195 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2007.
54. VIANA, M. E. et al. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 210–219, 2011.
55. BALDENEGRO-PEREZ, L. A. et al. Molecular weight and crystallization temperature effects on poly(ethylene terephthalate) (PET) homopolymers, an isothermal crystallization analysis. **Polymers**, v. 6, n. 2, p. 583–600, 2014.
56. STOSKI, A. **Compósito do resíduo da *Araucária angustifolia* com poliuretana: uma abordagem quimiométrica**. 58 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2014.

57. YUE, Q. F. et al. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 399–403, 2011.
58. AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453–1477, 2005.
59. PATEL, M.R.; PATEL, J. V.; SINHA, V.K. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 111–115, 2005.
60. MATSUMURA, S. et al. Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in RAFT and Conventional Radical Polymerizations. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 7207–7224, 2008.
61. SHUKLA, S. R.; HARAD, A. M.; JAWALE, L. S. Recycling of waste PET into useful textile auxiliaries. **Waste Management**, v. 28, n. 1, p. 51–56, 2008.
62. MANCINI, S. D.; MATOS, I. G.; ALMEIDA, R. F. Determinação da variação da viscosidade intrínseca do poli (tereftalato de etileno) de embalagens. **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 69–73, 2004.
63. LIMA, A. M. F. **Estudo da cadeia produtiva do polietileno tereftalato (PET) na região metropolitana de salvador como subsídio para análise do ciclo de vida**. 94 p. Monografia (Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal da Bahia, 2001.
64. ABIPLAST. **Indústria Brasileira de de Transformação de Material Plástico**, p. 37, 2014.
65. PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Série: Conversando sobre ciências em alagoas**, p. 51, 2005.
66. SANTOS, A. S. F. et al. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 3, p. 441–447, 2002.
67. VINHAS, G. M. et al. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1584–1588, 2007.
68. PINTO, J. et al. Science of the Total Environment (Nano) plastics in the environment – Sources , fates and effects. **Science of the Total Environment, The**, v. 566–567, p. 15–26, 2016.
69. PAÇO, A. et al. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 10–15, 2017.
70. ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011.

71. BUCHANAN, J. B. Pollution by Synthetic : Fibres Oiled Birds in Holland. **Marine Pollution Bulletin**, v. 2, p. 23, 1971.
72. CARPENTER, E. J.; SMITH, K. L. Plastics on the Sargasso sea surface. **Science**, v. 175, n. 4027, p. 1240–1241, 1972.
73. WICK, A. F. et al. Organic matter accumulation post-mineral sands mining. **Soil Use and Management**, v. 29, n. 3, p. 354–364, 2013.
74. FENDALL, L. S.; SEWELL, M. A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 8, p. 1225–1228, 2009.
75. BROWNE, M. A. et al. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 21, p. 9175–9179, 2011.
76. RIOS, L. M.; MOORE, C.; JONES, P. R. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 8, p. 1230-1237, 2007.
77. RAFIEE, M. et al. Neurobehavioral assessment of rats exposed to pristine polystyrene nanoplastics upon oral exposure. **Chemosphere**, 2017.
78. COLABUONO, F. I.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 4, p. 630–634, 2010.
79. GÓMEZ-CANELA, C. et al. Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry as analytical tools to characterize multi-class cytostatic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1276, p. 78–94, 2013.
80. LIU, D. et al. A practical guide to the monitoring and management of the complications of systemic corticosteroid therapy. **Allergy, Asthma and Clinical Immunology**, v. 9, n. 1, p. 1–25, 2013.
81. ZANETTE, J. C. **Adsorção de prednisona em carvões ativado – modelagem matemática**. 113 f. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2018.
82. DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ªed. Fortaleza. Benfica: Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.
83. PERUCH, M. G. B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2001.
84. SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307–312, 2003.

85. ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do Lutito Barro Branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo.** 179 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2005.
86. SANTOS, A. dos. **Argilas Montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e pnitrofenol em solução aquosa.** 114 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava – PR, 2010.
87. BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 147 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
88. GUPTA, V. K. et al. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, n. 1, p. 16–26, 2006.
89. PANG, Y. et al. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 278–284, 2011.
90. DOTTO, G. et al. Corantes Azul brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.
91. FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorbents natural as controllers of aquatic pollutants : a review. **Revista EIXO**, v. 2, n. 1, p. 39–52, 2013.
92. PAVIA D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ G. S.; VYVYAN J. R. **Introdução à Espectroscopia** - Tradução da 5ª edição norte-americana, São Paulo: Cengage Learning, 2016.
93. SILVA, E. A. DA; CUNHA LINS, V. D. F.; COTTING, F. Processo De Moagem De Garrafas Pet Pós-Consumo. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 1, p. 33–36, 2019.
94. HUNTER, Robert J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications.** Academic press, 2013.
95. DOS SANTOS, A. et al. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 355, p. 136–144, 2018.
96. TKAVC, T. et al. Influence of O₂ and CO₂ plasma treatment on the deposition of chitosan onto polyethylene terephthalate (PET) surfaces. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 168–176, 2014.
97. LAMEIRAS, F. S. et al. Measurement of the zeta potential of planar surfaces with a rotating disk. **Materials Research**, v. 11, n. 2, p. 217–219, 2008.

98. ANVISA. Farmacopeia Brasileira – Monografias Insumos Farmacêuticos e Especialidades. **Farmacopeia Brasileira**, v. 2, p. 1–1504, 2019.
99. TOEHWÉ, L. H.; PRADO, L. D.; ROCHA, H. V. A. Prednisone raw material characterization and formulation development. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 53, n. 4, p. 1–14, 2017.