

**Universidade Federal do Rio Grande – FURG**

**Instituto de Oceanografia**

Programa de Pós-Graduação em Oceanologia

# **INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E SALINIDADE NA DEGRADAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS**

**LUANA FREIRE DA SILVA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Oceanologia, como parte dos  
requisitos para a obtenção do  
Título de Mestre.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> GRASIELA LOPES LEÃES PINHO

Co-orientadores: Dr.<sup>a</sup> SANYE SOROLDONI GUIMARÃES GOES

Prof. Dr. FELIPE KESSLER

Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil.

Rio Grande, RS, Brasil

Agosto/ 2021

# **INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E SALINIDADE NA DEGRADAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanologia,  
como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre

por

**LUANA FREIRE DA SILVA**

Rio Grande, RS, Brasil

Agosto/2021

© A cópia parcial e a citação de trechos desta tese são permitidas sobre a condição de que qualquer pessoa que a consulte reconheça os direitos autorais do autor. Nenhuma informação derivada direta ou indiretamente desta obra deve ser publicada sem o consentimento prévio e por escrito do autor.

SILVA, LUANA FREIRE DA

Influência do índice de radiação ultravioleta e salinidade na fotodegradação de microplásticos/ Luana Freire da Silva – Rio Grande: FURG, 2021.

67 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande. Mestrado em Oceanologia. Área de Concentração: Biogeoquímica, Poluição e Ecossistemas Marinhos.

1. Microplástico. 2. Fotodegradação. 3. Radiação UV. 4. Salinidade. Influência do índice ultravioleta (UVI) e salinidade na degradação de microplásticos.

# ATA DA DEFESA



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG  
IO – INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOLOGIA  
E-mail: [ccpofgg@furg.br](mailto:ccpofgg@furg.br) – home-page: [www.ppgqo.furg.br](http://www.ppgqo.furg.br)



## ATA ESPECIAL DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

03/2021

Às 14h do dia 28 de agosto do ano de dois mil e vinte e um, por Vídeo Conferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Dissertação de **MESTRADO** intitulada: "**Influência do índice ultravioleta e salinidade na degradação de microplásticos**", da **Acad. Luana Freire da Silva**. A Comissão Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. Grasiela Lopes L. Pinho – (Orientadora – IO/FURG), Dra. Sanye Soroldoni G. Goes - (Coorientadora – IO/FURG), Prof. Dr. Felipe Kessler (Coorientador - EQA/FURG), Prof. Dr. Italo Braga de Castro (UNIFESP) e Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes – (UFRGS). Dando início à reunião, a Presidente da sessão, Profa. Dra. Grasiela Lopes L. Pinho, agradeceu a presença de todos, e fez a apresentação da Comissão Examinadora. Logo após, esclareceu que a Candidata teria de 45 a 60 min para explanação do tema, e cada membro da Comissão Examinadora, um tempo máximo de 30 min para perguntas. A seguir, passou à palavra a Candidata, que apresentou o tema e respondeu às perguntas formuladas. Após ampla explanação, a Comissão Examinadora reuniu-se em reservado para discussão do conceito a ser atribuído a Candidata. Foi estabelecido que as sugestões de todos os membros da Comissão Examinadora, que seguem em pareceres em anexo, foram aceitas pelo Orientador/Candidata para incorporação na versão final da Dissertação. Finalmente, a Comissão Examinadora considerou a candidata aprovada por unanimidade. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ATA, que após lida e aprovada, será assinada pela Comissão Examinadora, pela Candidata e pelo Coordenador o Programa de PósGraduação em Oceanologia (PPGO).

Profa. Dra. Grasiela Lopes L. Pinho  
Presidente

Dra. Sanye Soroldoni G. Goes

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS - EQA  
Prof. Dr. Felipe Kessler  
DIRETOR DE ANEXO 01/02

Prof. Dr. Felipe Kessler

Prof. Dr. Italo Braga de Castro  
Fernandes

Profa. Dra. Andreia Neves

Acad. Luana Freire da Silva

Prof. Dr. Rodrigo Kerr  
Coordenador do PPGO

*Ao Deus de Abraão, Isaque e Jacó, meu pai celestial;  
e ao seu Antônio e dona Delma, meus pais dessa vida passageira.*

“You have to learn to crawl before you learn to walk

...

It’s amazing

With a blink of an eye you finally see the light

It’s amazing

When the moment arrives you know you’ll be alright...”

(Amazing- Aerosmith)

“Não to mandei eu? Sê forte e corajoso;

não temas, nem te espantes,

porque o Senhor, teu Deus,

é contigo por onde quer que andares.”

(Josué 1.9, Bíblia Sagrada)

# Agradecimentos

Senhor, agradeço a Ti que principalmente esteve comigo quando me sentia sozinha e perdida como criança em diversos momentos nesses 2 últimos anos tão cavernosos. Tu, mais uma vez, tiveste misericórdia de mim, mesmo conhecendo o mais profundo do meu ser. Me destes força e conhecimento para concluir essa missão que me destes, não só de finalizar o mestrado, mas também de obter amadurecimento em diversos aspectos. Obrigada meu Deus porque sem Ti não estaria viva.

Ao seu Antônio e dona Delma, que são pais maravilhosos pois além de me disciplinarem, me apoiam, me amam, me mostram O caminho e oram demais por mim. Fico feliz porque a distância não esfriou a nossa família. Pelo contrário, fez fortalecer nossos laços. Amo muito vocês e também a nossa grude felina e dorminhoca Shela Peluda.

À Profa. Dra. Grasiela Pinho, por cada orientação, por cada puxão de orelha e ter me oportunizado ser sua orientanda. Aprendi muitas coisas com ela as quais serviram de grande amadurecimento para minha vida profissional. Obrigada por tudo!

À Dra. Sanye Soroldoni, pois me orientou e ajudou no que podia, mesmo muito atarefada. Além disso, me ouvia, compreendia diversos dilemas que eu estava passando, me aconselhava e me apoiava. Para mim, ela é um grande exemplo como cientista, pois além de ser mãe e esposa, se dedica a ciência com muito esmero.

Ao Prof. Dr. Felipe Kessler, pois não somente me forneceu o laboratório para o meu experimento, como me orientou em aspectos químicos que eu NUNCA tinha estudado profundamente. Mesmo com tantos compromissos, ele separava um horário para poder me ajudar no que fosse possível, sendo crucial para a conclusão desse trabalho.

Ao Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática (CONECO), por ter sido meu ambiente de trabalho por 2 anos e também por ter fornecido suporte ao meu estudo. Dentre as pessoas, destaco a Jerusa e o Kewin, alunos IC que me ajudaram muito na metodologia.

Ao Laboratório de Físico-Química Aplicada e Tecnológica (LAFQAT), onde realizei meus experimentos e utilizei equipamentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela minha bolsa de estudos.

Indo para a parte pessoal, agradeço a todos que eu conheci em Rio Grande. Mas queria destacar algumas pessoas. Aos meus irmãos da IPB: ao casal Márcio e Kat; aos meninos da mocidade Moyses, Renan, Lucas e, em especial, Gabriel, pelas sextas edificantes e cheias de zoeira; à Talita, minha companheira de casa que passou maus bocados comigo naquela casa “maravilhosa” no Cassino, e também aos seus pais, que foram super atenciosos comigo.

Agradeço ao Felipe (Phill), Anderson (Pato) e a Thayane (Thay) pelas noites de mexe-mexe, gartic, adedonha e crises de riso lá no trevo. Acreditem... isso também foi fundamental para manter minha sanidade mental na pandemia.

Claro que não podia deixar de agradecer aos que mesmo com a distância de 9000 km (tô chutando aqui gente), permaneceram em contato comigo e/ou oraram por mim. Dentre eles, destaco a Kayonne (Kabeluda), Emerson (Biro ou Birico), Júnior (Junico), Jeniffer (Jenny) e Giulian (Cão). Amo cada um de vocês seus “bando de fresco”!

Nesse momento, estou igual o Pelé e o Galvão comemorando o tetra do Brasil. Claro que não estaria assim sem ajuda científica, emocional, psicológica e principalmente espiritual. Então, a todos os envolvidos, mesmo os que não foram citados, meu muito obrigado...de coração!



# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	vii
<b>Lista de figuras</b> .....	xi
<b>Lista de tabelas</b> .....	xiii
<b>Lista de símbolos e abreviações</b> .....	xiv
<b>Resumo</b> .....	xv
<b>Abstract</b> .....	xvii
<b>Capítulo I: Introdução</b> .....	1
1.1. Microplásticos.....	2
1.2. Degradação dos plásticos.....	3
1.2.1. Fotodegradação de polímeros plásticos.....	4
1.2.2. Salinidade.....	7
1.3. Tipos de polímeros e sua relação com degradação.....	7
1.3.1. Polipropileno (PP).....	8
1.3.2. Poliestireno (PS).....	8
1.3.3. Etileno acetato de vinila (EVA).....	9
<b>Capítulo II: Objetivos</b> .....	10
2.1. Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
<b>Capítulo III: Material e Métodos</b> .....	12
3.1. Etapa experimental.....	13
3.1.1. Exposição dos microplásticos à radiação ultravioleta e interação com salinidade.....	13
3.2. Caracterização da degradação polimérica.....	14
3.2.1. Análise termogravimétrica.....	14
3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura.....	15
3.2.3. Variação de perda de massa.....	16
3.2.4. Análise estrutural a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura.....	16
3.3. Aproximações de equivalência ambiental com relação à dose de ultravioleta.....	17
3.4. Análise estatística.....	19
<b>Capítulo IV: Artigo científico</b> .....	20
1. Introduction.....	21

2. Methods.....	23
2.1. Exposure of microplastics to UV radiation and interaction with salinity.....	23
2.2. Characterisation of microplastic degradation.....	24
2.2.1. Thermogravimetric analysis (TGA).....	24
2.2.2. Differential scanning calorimetry (DSC).....	24
2.2.3. Variation in mass loss.....	24
2.2.4. Structural analysis via scanning electronic microscopy.....	25
2.3. Environmental equivalence approximation with respect to UV dosing.....	25
2.4. Statistical analysis.....	25
3. Results.....	26
3.1. Thermogravimetric analysis (TGA).....	26
3.2. Differential scanning calorimetry (DSC).....	28
3.3. Variation in mass loss.....	29
3.4. Structural analysis via scanning electronic microscopy.....	30
3.5. Environmental equivalence approximation with respect to UV dosing.....	31
4. Discussion.....	33
5. Conclusion.....	36
<b>Capítulo V: Síntese de discussão e conclusão.....</b>	<b>39</b>
5. Síntese de discussão e conclusão.....	40
Referências.....	43

# Lista de figuras

## DISSERTAÇÃO

Figura 1. Principais fatores ambientais influenciadores dos processos degradativos dos polímeros sintéticos no ambiente aquático (Adaptado de Jahnke <i>et al.</i> 2017).....	3
Figura 2. Principais processos degradativos dos polímeros sintéticos no ambiente aquático (Adaptado de Klein <i>et al.</i> 2017).....	4
Figura 3. Transformação química dos polímeros sintéticos ao longo da degradação (Adaptado de Klein <i>et al.</i> 2017).....	4
Figura 4. Fotodegradação e suas consequências químicas.....	6
Figura 5. Reação padrão da fotodegradação polimérica.....	6
Figura 6. Estrutura química do polipropileno.....	8
Figura 7. Estrutura química do poliestireno.....	9
Figura 8. Estrutura química do etileno acetato de vinila.....	9
Figura 9. Manufatura dos microplásticos para o experimento. Com o uso do cortador, foram geradas partículas de 2 mm de diâmetro.....	13
Figura 10. Diagrama do processo experimental, explicitando as condições aplicadas em cada tratamento.....	14
Figura 11. Analisador termogravimétrico TGA-50- <i>Shimadzu</i> .....	15
Figura 12. Calorímetro diferencial de varredura DSC-60- <i>Shimadzu</i> .....	15
Figura 13. Balança analítica de precisão.....	16
Figura 14. Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6610.....	17
Figura 15. Distribuição diária (em segundos) do índice UV ao longo dos dias 21/06/2020 e 21/12/2020 (Fonte: <i>Thopospheric Emission Monitoring Internet Service - TEMIS</i> ).....	19

## ARTIGO

Figure 1. Thermograms are showing the percentage of mass loss of polypropylene (PP), polystyrene (PS), and ethylene-vinyl acetate (EVA) polymers with increasing temperatures under a nitrogen atmosphere obtained at different periods of exposure to degradation with a heating ramp rate of 20 °C/min. The coloured lines represent the exposure time of UV radiation; the black, red, blue, and green profiles correspond to the virgin sample (no exposure), dose A (2 h), dose B (8 h), and dose C (30 h).....	26
--	----

Figure 2. Differential scanning calorimetry (DSC) curves of MPs based on EVA, PP, and PS exposed to different radiation times. The black, red, blue, and green profiles represent MPs exposed in the control treatments (distilled water): virgin sample (no exposure), A (2 h), B (8 h), and C (30 h). The pink profiles represent the 'D' MP samples (8 h of exposure to UV radiation in reconstituted seawater, salinity = 35).....29

Figure 3. Variation in the percentage of mass loss, with error bars, in relation to the UV radiation doses. In Figure a, the treatments in distilled water are shown (virgin - 0 h, A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h), with the blue, red, and green profiles representing the polymers based on PP, PS, and EVA, respectively. A table that lists significant differences is attached to Figure a (same letters represent the absence of a significant difference, and the upper case and lower case letters denote comparisons between the polymers and the treatments, respectively). In Figure b, the treatments in distilled water for 8 h (distilled water - dose B; no salt) and in reconstituted seawater (D - 8 h at a salinity of 35) are compared. For each sample, three MPs were weighed three times.....30

Figure 4. Images obtained by scanning electron microscopy of the surfaces of MPs composed of PS (a, b, c, and d), EVA (e, f, g, and h), and PP (i, j, k, and l) with varying durations of exposure to UV radiation. Images a, e, and i represent the virgin MPs; images b, f, and j represent 2-h-exposed samples, c, g, and k represent 8-h-exposed samples, and d, h, and l represent 30-h-exposed samples.....31

# Lista de tabelas

## DISSERTAÇÃO

Tabela 1. Radiação UV total recebida em 2 (Dose A), 8 (Dose B) e 30 horas (Dose C)...17

## ARTIGO

Table 1. Temperatures corresponding to thermal events in the thermograms of MPs based on PP, PS, and EVA with varying treatments (virgin - no exposure, A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h of exposure to UV radiation).....27

Table 2. Melting enthalpy temperature ( $T_m$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $X_c$ ) of MPs based on EVA and PP with varying UV exposure times in distilled water (virgin, A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h) and in reconstituted seawater (D - 8 h at a salinity of 35).....29

Table 3. Total and maximum ultraviolet index (UVI) on 06/21/2020 and 12/21/2020 in different cities, with their respective sunrise and sunset times (Data source: Tropospheric Emission Monitoring Internet Service (TEMIS and Time and Date).....32

Table 4. Equivalence of environmental time-of-exposure to UV radiation at the respective laboratory-tested UV dosages: A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h of exposure.....33

# Lista de símbolos e abreviações

## C

**C - H** – carbono – hidrogênio

**C – C** – carbono – carbono

## D

**DSC** – calorimetria diferencial de varredura

## E

**E $\gamma$**  – espectro de ação

**EVA**– etileno acetato de vinila

## K

**kV** – quilovolts

## M

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**m<sub>f</sub>** – massa final

**m<sub>o</sub>** – massa inicial

**MPs** – microplásticos

## P

**PEBD** – polietileno de baixa densidade

**PET** – politereftalato de etileno

**PP** – polipropileno

**PS** – poliestireno

**PVC** – policloreto de vinila

## S

**S $\gamma$**  – radiação solar na superfície

## T

**TEMIS** – Thopospheric Emission Monitoring Internet Service

**TGA**– Análise termogravimétrica

**T<sub>i</sub>** – temperatura de início de perda de massa

**T<sub>max</sub>** – temperatura de velocidade máxima de perda de massa

## U

**UV** – radiação UV

**UVI**– índice ultravioleta

## X

**X<sub>c</sub>** – grau de cristalinidade

## $\Delta$

**$\Delta H_m$**  – entalpia de fusão do polímero

**$\Delta H_{m100\%}$**  – entalpia teórica de fusão do polímero

**$\Delta m\%$**  – percentual de variação de perda de massa

**$\Delta T$**  – diferença entre T<sub>i</sub> e T<sub>max</sub>

# Resumo

O crescimento populacional humano acelerou a geração de resíduos sólidos, dos quais, uma porção expressiva, é descartada inadequadamente. Por consequência, poluem os ambientes aquáticos causando prejuízos alarmantes à biota. Dentre esses resíduos, os plásticos são os principais tipos de materiais presentes nos ecossistemas, principalmente em sua fração micro (< 5 mm). Os microplásticos (MPs), uma vez no ambiente aquático, estão constantemente sendo submetidos a processos degradativos, podendo sofrer influências extrínsecas (fatores ambientais e tempo de exposição a eles) e intrínsecas (tipo de polímero o qual o material é composto). Desta forma, o objetivo do presente estudo foi analisar a influência dos fatores ambientais índice ultravioleta (UVI) e salinidade no processo degradativo dos MPs, considerando a composição polimérica. Para isso, MPs derivados de produtos à base dos polímeros polipropileno (PP), poliestireno (PS) e etileno acetato de vinila (EVA) foram manufacturados e, posteriormente, submetidos à fotodegradação acelerada, em diferentes tempos de exposição à radiação UV (Dose A – 2 horas, Dose B - 8 horas, Dose C - 30 horas), estando submersos em água destilada (Dose A, B e C). Além disso, a influência da salinidade foi testada utilizando água marinha artificial ao mesmo tempo em que ocorria a exposição à radiação UV (Dose D – 8 horas e salinidade 35). Os padrões degradativos foram avaliados combinando os dados de perda de massa (%), mudanças na superfície (surgimento de buracos, fissuras e rachaduras) e análises térmicas. Esses dados foram obtidos, respectivamente, pelo uso de balança analítica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisador termogravimétrico (TGA) e calorímetro diferencial de varredura (DSC). A degradação foi completamente influenciada pelo tipo de polímero. As mudanças térmicas foram maiores nos MPs de PS (principalmente em 8 horas de exposição) e nos de EVA (diminuição das temperaturas de degradação inicial de acordo com o aumento da dosagem de UV). Quanto à cristalinidade, o PP e EVA apresentaram comportamentos divergentes pois, respectivamente, houve crescimento e decréscimo dessa característica. A perda de massa ocorreu em todos os polímeros, porém, a maior foi detectada no PS, sendo o menor valor na Dose C. Evidências físicas de degradação foram

presentes mais frequentemente no EVA e PS, por meio de buracos e descamações, porém todos os polímeros mudaram superficialmente com maior intensidade na dose C. A salinidade influenciou o processo degradativo devido à diminuição da cristalinidade do EVA. Por outro lado houve aumento desse fator para o PP nessas mesmas condições. Além disso, a perda de massa do PS e do EVA foram retardadas na água do mar simulada. Quanto ao índice UV, para efeitos comparativos, as doses de exposição em laboratório foram convertidas para valores de UVI ambiental (índice UV). Com isso, observou-se que a localização geográfica em que os MPs se encontram também pode vir a influenciar em sua taxa de degradação, devendo este ser considerado, juntamente com os demais fatores ambientais, na interpretação dos estudos de fotodegradação.

Palavras-chave: cristalinidade, fotodegradação, microplásticos, radiação UV e salinidade.



# Abstract

Plastics contaminate aquatic environments, especially in their micro fraction (< 5 mm). Microplastics (MPs) are constantly submitted to the degradative process, influenced by environmental factors, time and polymer type. So this study analyzed the influence of environmental factors UV index (UVI) and salinity in the degradative process of MPs, considering polymer composition. For this, MPs derived from polypropylene (PP), polystyrene (PS) and ethylene vinyl- acetate (EVA) were manufactured and, later, exposed to accelerated photodegradation in different UV radiation dosages (A – 2 hours, B – 8 hours, C – 30 hours), submerged in distilled water (Dosage A, B and C) ou artificial seawater (D – 30 hours and salinity 35). Degradative patterns were evaluated by mass loss, superficial changes and thermal analysis. As observed, polymer type influenced degradation. Thermal changes were higher in MPs of PS (mainly in Dosage B) and EVA (decrease of temperatures of initial degradation according to UV dosage increase). Regarding cristallinity, PP and EVA showed divergent behaviours because, respectively, they had growth and decrease of this parameter. The mass loss occurred in all polymers, but PS was the just one that maintained a decrease. Degradative superficial features increase in EVA and PS. Holes and flaking were the most present, being accentuated in Dosage C. Salinity affected cristallinity of EVA and PP, causing, respectively, decrease and increase on their values in saline environment. Also, mass loss of PS and EVA were retarded in simulated seawater. Changes concerning UV dosage show different tendencies depending on polymer type. For example, EVA MPs exhibit greater thermal resistance than PP. However, they present more superficial and mass loss. Salinity favoured cristallinity increase of PP exposed to UV radiation. In this research, high dosages (Dosage C) caused more changes. To better compare results, laboratory dosages exposition were converted to environmental values (UV index). Thus, it was observed that geographic locals where MPs are located could influence their degradation rate, which should be considered with other environmental factors in photodegradation research interpretation.

Keywords: cristallinity, microplastics, photodegradation, salinity and UV radiation.

# **Capítulo I:**

## **Introdução**

## 1. Introdução

Um dos principais problemas globais é a contaminação dos ambientes marinhos e costeiros devido à geração e descarte indevido de resíduos sólidos [Galgani *et al.* 2015]. Mesmo que haja adoção de medidas para prevenir e/ou reduzir a poluição, o problema ainda persiste e cresce conforme o aumento da população humana [Andrady 2011].

Em 2021, dentre os materiais descartados indevidamente, 62,35% são compostos por plásticos [Alfred Weneger Institute 2021]. Esses resíduos são definidos como polímeros sintéticos derivados do petróleo, resultantes do processo de polimerização de monômeros [Galgani *et al.* 2015]. São populares por serem leves e de baixo custo [Carvalho & Neto 2016], sendo os de maior destaque no consumo mundial o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC) e o etileno acetato de vinila (EVA) [Abiplast 2015].

Os plásticos são altamente duráveis [Carvalho & Neto 2016], entretanto, isso pode causar prejuízo quando descartados incorretamente [Carvalho & Neto 2016]. Além de persistirem nos ambientes por dezenas a centenas de anos, devido à sua resistência degradativa [Browne *et al.* 2007], podem se acumular na superfície da água, sendo transportados pelos ventos e correntes por longas distâncias, assim como podem afundar na coluna d'água, atingindo o fundo oceânico, sendo depositados no sedimento [Clark *et al.* 2016].

### 1.1. Microplásticos

Os plásticos encontrados em ambientes naturais podem ser classificados de acordo com o seu tamanho como macroplásticos ou microplásticos (MPs), quando maiores ou menores que 5 mm, respectivamente [Kedzierski *et al.* 2018]. Halle *et al.* [2017] discutem que os microplásticos estão se acumulando cada vez mais nos oceanos, havendo estimativa de 5,25 trilhões dessas partículas presentes nos ambientes marinhos [Eriksen *et al.* 2014].

Com relação a sua origem, os MPs são classificados em primários ou secundários [Barnes *et al.* 2009]. Os primários são produzidos industrialmente na faixa de tamanho inferior a 5 mm, como os microgrânulos usados em cosméticos, bem como as esférulas de produção de plástico virgem (“pellets”) utilizadas na fabricação de outros produtos. Estes podem entrar no ambiente aquático durante a manufatura (descarte acidental), bem

como durante as atividades de transporte e uso [Quero & Luna 2017]. Os MPs secundários, por sua vez, resultam do processo de fragmentação e degradação dos macrolásticos, causados durante o processo de uso ou por fatores ambientais abióticos e bióticos, resultando na redução da integridade estrutural desses materiais [Quero & Luna 2017].

Os MPs podem ser transportados, distribuídos e acumulados em diversos compartimentos ambientais [Lambert & Wagner 2018], representando ameaça aos ecossistemas [Cole *et al.* 2013]. A depender das condições ambientais, da mobilidade, da biodisponibilidade e de suas características morfológicas [Halle *et al.* 2017], estão sujeitos a diferentes taxas degradativas [Lambert & Wagner 2018], refletindo no seu tempo de persistência [Browne *et al.* 2007].

## 1.2. Degradação dos plásticos

O processo de degradação, do ponto de vista da química polimérica, é definido como uma mudança deletéria na estrutura química, propriedades físicas ou aparência de um polímero, que pode resultar na quebra química das macromoléculas que formam um item polimérico, independentemente do mecanismo de quebra das cadeias [ASTM D883, 2012].

A degradação pode ocorrer por diferentes vias, tanto abióticas quanto bióticas (Fig. 1), consecutivamente ou simultaneamente [Andrady 2015]. A depender de qual delas é o principal mecanismo, o processo degradativo é definido [Lambert & Wagner 2018].



Figura 1. Principais fatores ambientais influenciadores dos processos degradativos dos polímeros sintéticos no ambiente aquático (Adaptado de Jahnke *et al.* 2017).

Os mais importantes (Fig. 2) e seus respectivos mecanismos são degradação mecânica (ação hidrodinâmica, flutuações de temperatura e abrasão com outras partículas), fotodegradação (radiação ultravioleta), degradação química (oxidação ou hidrólise) e biodegradação por organismos (ação microbiana e formação de biofilme)

[Jahke *et al.* 2017, Klein *et al.* 2017]. A exposição à radiação solar UV é um dos poucos fatores que resultam na rápida degradação ambiental pois ela inicia a oxidação termal autocatalítica, primeira responsável pelo processo degradativo (Andrady 2011).



Figura 2. Principais processos degradativos dos polímeros sintéticos no ambiente aquático (Adaptado de Klein *et al.* 2017).

Ao longo do processo degradativo, os polímeros são convertidos a unidades moleculares menores (*e.g.* oligômeros, monômeros ou versões quimicamente modificadas) e, possivelmente, serão completamente mineralizadas (Fig. 3) [Klein *et al.* 2017]. Conseqüentemente, isso enfraquece a integridade mecânica do material [Singh & Sharma 2018], modificando as propriedades macroscópicas do material (surgimento de rachaduras e ranhuras e alteração de cor) [Halle *et al.* 2017], propriedades térmicas e cristalinidade [Zhou *et al.* 2018].



Figura 3. Transformação química dos polímeros sintéticos ao longo da degradação (Adaptado de Klein *et al.* 2017).

### 1.2.1. Fotodegradação de polímeros plásticos

A radiação UV é o fator principal para a degradação foto-oxidativa que resulta em quebra de cadeias poliméricas, produção de radicais e redução de peso molecular [Yousif & Haddad 2013]. Por isso, quando os polímeros estão ambientalmente expostos à radiação solar e a altas temperaturas, tendem à rápida degradação [Yousif & Haddad 2013].

A radiação solar que alcança a superfície da terra é caracterizada de acordo com os seus comprimentos de onda que variam de 295 a 2500 nm (Yousef & Haddad 2013). A sua classificação é organizada como: UV-B (280-315 nm), sendo uma parte absorvida pela camada de ozônio (280-295 nm); UV-A (315-400 nm) e é a menos prejudicial à saúde humana; visível (400-760 nm); e infravermelho (760-2500 nm) [Yousef & Haddad 2013]. A UV-B é o principal tipo que inicia a fotodegradação [Andrady 2011].

Por motivos de saúde pública, de monitoramento ambiental e ciência dos materiais, o total de radiação UV recebida é determinado por meio do cálculo do índice ultravioleta (UVI) [McKinley & Diffey 1987], escala numérica adotada pela Organização Mundial da Saúde como referência internacional padrão a ser utilizada por serviços meteorológicos [Correa *et al.* 2015]. O UVI é definido como:

$$UVI = \frac{1}{25\text{mW/m}^2} \int S_{\gamma} E_{\gamma} d\gamma \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $S_{\gamma}$  é a radiação solar na superfície ( $\text{mW/m}^2/\text{nm}$ ) e  $E_{\gamma}$  o espectro de ação.

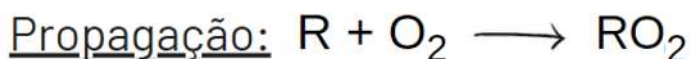
Quando calcula-se o UVI devem ser considerados os seguintes fatores: concentração de ozônio (absorção da radiação), posição geográfica (a proximidade com o Equador aumenta o fluxo de radiação), altitude (presença de ozônio e quantidade de energia ultravioleta recebida), hora do dia (variação da quantidade de energia UV), estação do ano (variação da distribuição UV diária), condições atmosféricas (presença de partículas em suspensão como nuvens e aerossóis) e tipo de superfície (capacidade de reflexão da radiação UV) [Correa *et al.* 2015].

A água é um tipo de superfície que possui grande capacidade de absorção da radiação UV [Hader *et al.* 2015]. Por isso, nos ambientes aquáticos, a radiação solar é considerada o principal fator que leva ao processo degradativo polimérico, referida especificamente como fotodegradação [Andrady 2011]. Neste processo os polímeros absorvem os comprimentos de onda de alta energia do espectro da radiação ultravioleta (UV), sofrendo reações fotolíticas, foto-oxidativas e termo-oxidativas, entre elas a oxidação da matriz do polímero, quebrando as ligações químicas e assim formando novos grupos funcionais (Fig. 4) [Andrady 2011, Barnes *et al.* 2009, Moore 2008, Browne *et al.* 2007].



Figura 4. Fotodegradação e suas consequências químicas.

A fotodegradação pode ser dividida em 3 passos: iniciação, propagação e terminação (Fig. 5) [Pritchard 1998]. Na iniciação, as ligações químicas, principalmente de carbono-hidrogênio (C-H), da cadeia polimérica principal são quebradas (ou pelo calor na degradação térmica) produzindo um radical livre [Gewert *et al.* 2015]. Na propagação, o radical polimérico reage com o oxigênio formando um radical peróxido e/ou hidroperóxido, ao mesmo tempo em que ocorrem reações mais complexas que levam à auto oxidação, *cross-linking* ou cisão em cadeia [Gewert *et al.* 2015]. Finalmente, a terminação é o momento em que dois radicais reagem originando produtos inertes [Gewert *et al.* 2015]. Portanto, radicais como olefinas, aldeídos e cetonas são esperados, sendo estes mais suscetíveis à degradação fotodegradativa por conterem ligações duplas insaturadas [Gewert *et al.* 2015].



Cisão-β



Figura 5. Reação padrão da fotodegradação polimérica.

A fotodegradação diante do tempo de exposição à radiação UV pode reduzir o peso molecular, tornando o material mais frágil e suscetível à fragmentação, ampliando a área de superfície disponível para reações posteriores [Gewert *et al.* 2015]. Isso é

intensificado principalmente quando está associado com outro fator ambiental degradativo [Song *et al.* 2017].

### **1.2.2. Salinidade como fator ambiental degradativo**

A salinidade é um exemplo de fator ambiental que poderá influenciar na ação degradativa junto com a radiação solar [Klein *et al.* 2017]. De acordo com Cole *et al.* [2011], os ambientes halinos dos oceanos podem favorecer o atraso da degradação pois podem reduzir a incidência solar na coluna d'água. Cai *et al.* [2018] detectaram menor degradação em amostras submetidas à exposição em água do mar simulada comparada com as de água doce. Entretanto, da Costa *et al.* [2018] detectaram uma susceptibilidade maior à degradação nos microplásticos submetidos ao ambiente salino. Fica, portanto, evidente que a real influência da salinidade no processo de fotodegradação torna-se um questionamento com necessidade de elucidar por, também, diversos experimentos utilizarem diferentes dosagens de radiação UV.

### **1.3. Tipos de polímeros plásticos e sua relação com a degradação**

Polímeros são longas cadeias moleculares orgânicas que ocorrem naturalmente no ambiente ou podem ser sintetizadas [UNEP 2016]. São formados por unidades menores denominadas monômeros e, em função da sua arquitetura, possuem alto peso molecular [Kershaw & Rochman 2015, UNEP 2016]. Quando são formados por monômeros idênticos são nomeados como homopolímeros e, se diferentes, são copolímeros [Kershaw & Rochman 2015].

Os polímeros possuem características particulares que podem influenciar o processo degradativo [de Paoli 2008] tais como propriedades físicas e químicas (*e.g.* cristalinidade e densidade) [Lambert & Wagner 2018], além da presença de aditivos na sua composição [Critchell & Lambrechts 2016] que variam em tipo e quantidade [Lambert & Wagner 2018].

De acordo com a cinética de degradação, os polímeros são classificados como ligação carbono-carbono (C-C) e heteroátomos na cadeia principal [Gewert *et al.* 2015]. Os polímeros C-C são, no geral, menos estáveis a degradação, principalmente à foto-oxidação, porém são muito resistentes à hidrólise. Os que possuem um heteroátomo na cadeia principal, apresentam alta estabilidade termal e suscetibilidade à clivagem hidrolítica [Gewert *et al.* 2015]. Além desses grupos poliméricos, há os copolímeros, ou



seja, polímeros formados por mais de um tipo de monômero, que dependendo da composição, pode gerar alta resistência degradativa (Ildefonso, 2007).

### 1.3.1. Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é amplamente aplicado, principalmente no setor de manufatura de embalagens do setor alimentício [Gewert *et al.* 2015] e, conseqüentemente, é comumente descartado incorretamente em diversos ambientes [Halle *et al.* 2017, Anderson *et al.* 2015, Hidalgo- Ruz *et al.* 2012, Moret-Ferguson *et al.* 2010, Rios *et al.* 2007].

Quanto à sua cinética de degradação, é pertencente ao grupo de ligação carbono-carbono [Gewert *et al.* 2015]. Por apresentar um carbono terciário e um radical alquila (Fig. 6), apresenta menor estabilidade diante dos fatores abióticos [Klein *et al.* 2017, Gewert *et al.* 2015], principalmente da radiação UV e oxigênio (foto-oxidação) [Booth *et al.* 2017].

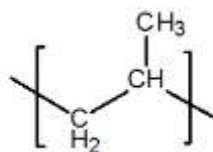


Figura 6. Estrutura química do polipropileno.

### 1.3.2. Poliestireno (PS)

Além de ser o pioneiro dos termoplásticos [Montenegro & Serfaty 2002], o poliestireno é um dos plásticos mais utilizados ao redor do mundo. Comercialmente, é vendido em 3 formas: cristal ou standard (como copos plásticos), poliestireno de alto impacto (aplicações na engenharia) e poliestireno expandido (conhecido como Isopor; aplicado em embalagens de uso único) [Montenegro & Safety 2002]. Por ser descartado incorretamente, os materiais derivados desse polímero são comumente encontrados nos oceanos em tamanho micro ou nano [Ribeiro 2017].

Na cinética de degradação, é considerado pertencente ao grupo de ligação carbono-carbono (Fig. 7) [Gewert *et al.* 2015]. Por ser muito suscetível ao intemperismo ambiental [Gewert *et al.* 2015], principalmente à termo-oxidação [Booth *et al.* 2017], aditivos específicos (estabilizadores UV e antioxidantes) são incorporados para garantir propriedades físicas que atendam à demanda do material [Kiatkamjornwong *et al.* 1999].

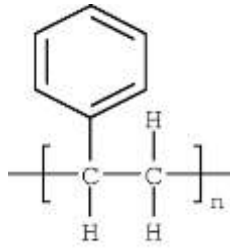


Figura 7. Estrutura química do poliestireno.

### 1.3.3. Etileno acetato de vinila (EVA)

O etileno acetato de vinila (EVA) é um copolímero do monômero apolar de etileno e monômero polar acetato de vinila (Fig. 8) [Gregorova *et al.* 2017]. Apesar de depender da massa molecular e do teor de acetato de vinila [Bhowmick & Stephens 1988], suas propriedades podem torná-lo altamente resistente a quase todos os tipos de degradação [Ildefonso 2007], principalmente aos resultantes da radiação UV [Oliveira *et al.* 2018]. É amplamente utilizado nas indústrias de construção civil [Ildefonso 2007], elétricas [Oliveira *et al.* 2018] e, por ser um material extremamente elástico [Gregorova *et al.* 2017], é sintetizado como borracha para aplicações no setor calçadista [Ildefonso 2007].

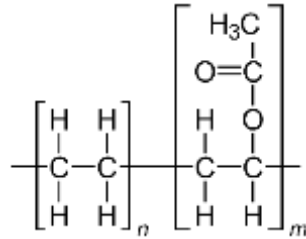


Figura 8. Estrutura química do etileno acetato de vinila.

## **Capítulo II:** Objetivos

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

- Investigar a influência da variação de radiação ultravioleta (UV), da salinidade e do tipo de polímero no processo fotodegradativo em microplásticos.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Determinar a ocorrência de alterações das propriedades físico-químicas dos microplásticos em função do tempo de exposição à radiação UV;
- Investigar a influência do tipo de polímero (PP, PS e EVA) no processo fotodegradativo dos microplásticos;
- Avaliar a interferência da salinidade no processo de fotodegradação polimérica;
- Relacionar as doses de radiação UV laboratoriais com as ambientais por meio de equivalências do índice de radiação UV (UVI).

## **Capítulo III:** Material e Métodos

### 3.1. Etapa experimental

#### 3.1.1. Exposição dos microplásticos à radiação UV e interação com a salinidade

A partir de produtos plásticos comercialmente disponíveis (copos de polipropileno- PP e poliestireno- PS e folhas de etileno acetato de vinila- EVA), corpos de prova de 2 mm de diâmetro foram manufacturados em laboratório usando um cortador (Fig. 9), sendo esses denominados no presente trabalho como microplásticos (MPs).

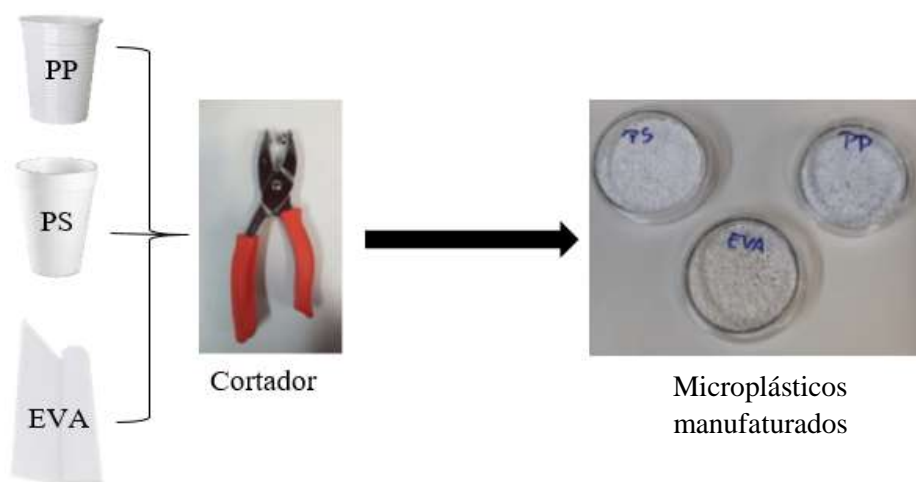


Figura 9. Manufatura dos microplásticos para o experimento. Com o uso do cortador, foram geradas partículas de 2 mm de diâmetro.

Em um béquer de 5 L, os MPs manufacturados foram submersos a dois tratamentos: (i) controle: água destilada esterilizada (salinidade 0) e (ii) água do mar reconstituída: água esterilizada acrescida de sal marinho artificial (marca *Veromar*) até alcançar a salinidade 35. A salinidade foi aferida com o refratômetro *Kasvi*. Com o auxílio de um agitador magnético, as amostras permaneceram em movimento dentro d'água com o intuito de permanecerem submersas e expostas à radiação em todas as faces (Fig. 10). O teste de exposição de plásticos à radiação UV foi realizado de acordo com a normativa ASTM-D6954 [2018].

A exposição dos MPs à radiação UV se deu a partir de uma lâmpada de vapor de mercúrio policromática (200 a 700 nm) de média pressão (400W), a 21 cm de distância do béquer, acoplada a um refletor elipsoidal que permite a focalização da radiação para um ponto com maior dose de radiação. A dose de radiação foi aferida a partir do seu foco máximo de acordo com o método da actinometria química, descrito por Hatchard & Parker [1956]. Os tempos de exposição à radiação emitida pela lâmpada foram 2, 8 e 30 horas de exposição, sendo nomeadas, respectivamente, como Dose A, Dose B e Dose C.

Os MPs que não foram expostos à radiação UV foram denominados virgens e os que além da radiação UV expuseram-se à salinidade 35, foram nomeados como Dose D (Fig. 10).



Figura 10. Diagrama do processo experimental, explicitando as condições aplicadas em cada tratamento.

Após a realização dos experimentos de exposição, os MPs foram colocados em placas de *Petri* devidamente etiquetadas e armazenados na estufa a 40 °C até completa secagem, ou seja, o ponto de estabilização da pesagem das amostras.

## 3.2. Caracterização da degradação polimérica

### 3.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Para verificar o monitoramento da perda ou agregação da massa das amostras em função da temperatura, foi empregada a análise termogravimétrica [Machado *et al.* 2017]. A variação da massa amostral ocorreu devido às mudanças na estabilidade térmica, consequência da degradação térmica polimérica [Majewsky *et al.* 2016].

O modelo do analisador termogravimétrico utilizado nessa etapa foi TGA-50-Shimadzu (Fig. 11). As faixas de temperatura adotadas para os microplásticos (MPs) à base de polipropileno (PP), de poliestireno (PS) e de etileno acetato de vinila (EVA), respectivamente, foram 20 a 800 °C [Majewsky *et al.* 2016], 25 a 700 °C [Moraes *et al.* 2014] e 50 a 600 °C [Jin *et al.* 2010]. Quanto às rampas de aquecimento, para todos os polímeros foi determinado o valor igual a 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Na análise, foram determinados os seguintes eventos térmicos: temperatura de início de perda de massa ( $T_i$ ); temperatura de velocidade máxima de perda de massa ( $T_{max}$ ) e a diferença entre  $T_i$  e  $T_{max}$  ( $\Delta T$ ), indicador da cinética de perda de massa. Os dados obtidos nessa análise foram então plotados por meio do programa *OriginLab* para se verificar a perda de massa em relação à temperatura.



Figura 11. Analisador termogravimétrico TGA-50-*Shimadzu*.

### 3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Em conjunto com a análise termogravimétrica (TGA), o DSC foi empregado para identificar mudanças de fase que, conseqüentemente, refletem na variação de massa amostral. Por meio desta análise foi verificado o fluxo de energia associado a transições nos materiais em função da temperatura [Kreutz 2019, Machado *et al.* 2017]. Trata-se de um método importante para determinar zonas de transições e reações dos polímeros, permitindo mensurar temperatura da transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão dos cristais e temperaturas a respeito de outras reações como oxidação e degradação [Ghosh 2002].

Usando um calorímetro de varredura diferencial DSC-60- *Shimadzu* (Fig. 12), cada um dos MPs à base dos polímeros PP, PS e EVA foram submetidos à faixa de temperatura de 25 até 400 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 12. Calorímetro diferencial de varredura DSC-60-*Shimadzu*.

Após a obtenção desses dados, foram calculadas as mudanças do grau de cristalinidade ( $X_c$ ), ou seja, a porcentagem de presença de cristais no polímero (Eq. 2), utilizando a equação descrita por Lee *et al.* [1995]. O processo de cálculo foi realizado por meio do programa *OriginLab*.



$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (2)$$

sendo  $\Delta H_m$  a entalpia de fusão do polímero e  $\Delta H_{m100\%}$  a entalpia teórica de fusão do polímero 100% cristalino. O valor adotado de  $\Delta H_{m100\%}$  para os MPs de EVA foi o do polietileno 100% cristalino ( $\Delta H_{m100\%} = 293 \text{ J.g}^{-1}$ ) [Valentim *et al.* 2014]. Para o PP, foi considerado o  $\Delta H_{m100\%}$  igual a  $209 \text{ J.g}^{-1}$  [Canevarolo 2002]. Por ser um polímero 100% amorfo, não foi possível a aplicabilidade desta equação para o PS [Borelly 2002].

### 3.2.3. Variação de perda de massa

As amostras foram mantidas em estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  até a estabilização da massa durante a pesagem. Foram pesadas 3 partículas de cada tratamento por 3 vezes antes e depois de serem expostas à radiação UV em diferentes tempos em uma balança de precisão (Fig. 13). O percentual de variação de perda de massa ( $\Delta m\%$ ) foi calculado utilizando a equação a seguir, descrita por Chaudhary & Vijayakumar [2019]:

$$\Delta m_{\%} = \frac{(m_o - m_f)}{m_o} \times 100 \quad (3)$$

sendo  $m_o$  a massa inicial do corpo de prova antes de ser fotodegradado e  $m_f$  a massa após a degradação.



Figura 13. Balança analítica de precisão.

### 3.2.4. Análise estrutural a partir da visualização por Microscópio Eletrônico de Varredura

Para visualizar os efeitos degradativos na superfície dos microplásticos (MPs), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada. Esta técnica possibilita verificar mudanças físicas dos polímeros, como mudanças de topografia e formação de rachaduras [Kreutz 2019]. O modelo do equipamento utilizado para obtenção das imagens foi JSM-6610, JEOL, Peabody, USA (Fig. 14).



Figura 14. Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6610.

Previamente a obtenção das imagens dos elétrons secundários, as amostras foram pulverizadas com ouro. A diferença de potencial elétrico de aceleração de feixe de elétrons utilizados foi 20 kV, com magnificação de 1000 vezes. As superfícies dos MPs analisados foram investigadas quanto a mudanças de textura como buracos, descamações, ranhuras e rachaduras.

### 3.3. Aproximações de equivalência ambiental com relação à dose de radiação ultravioleta

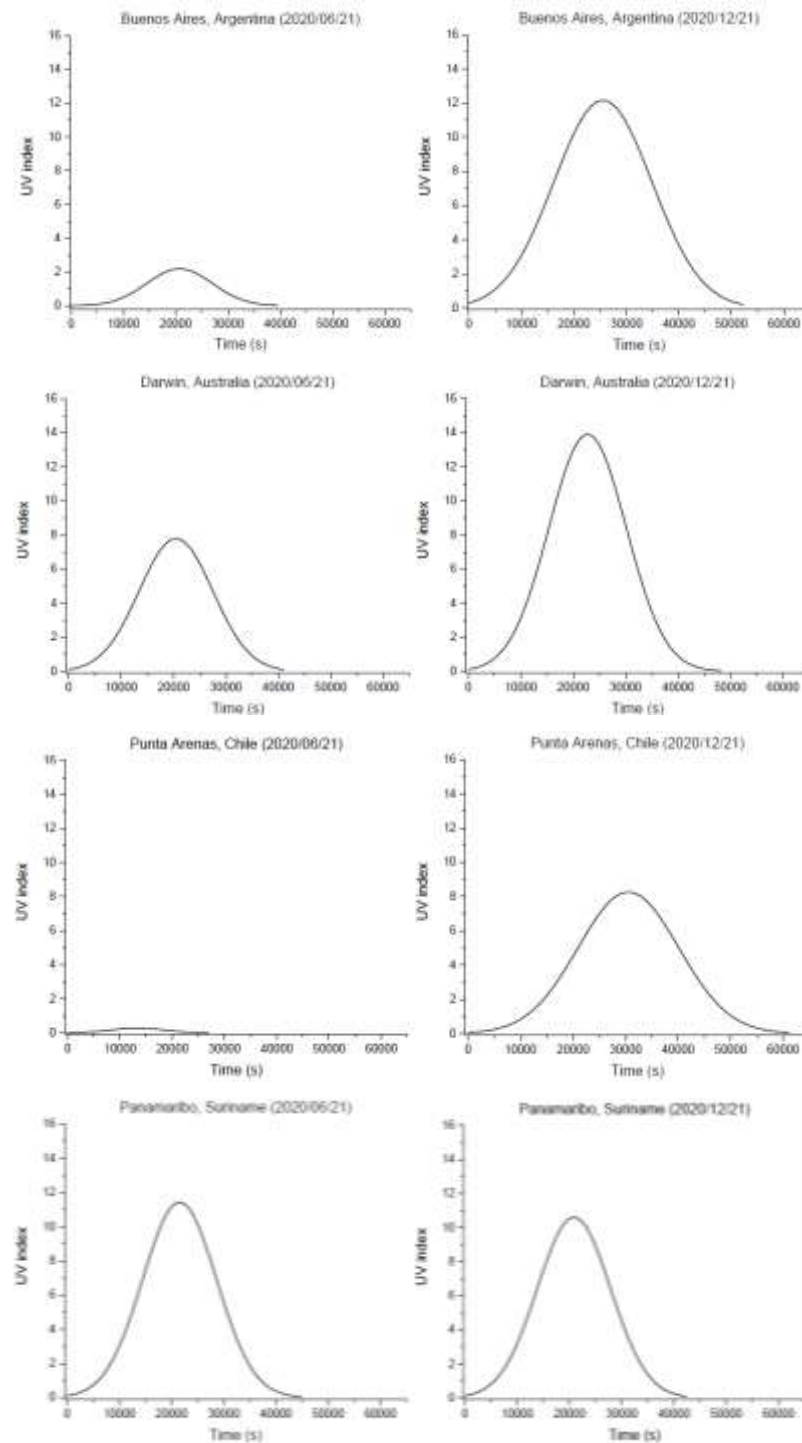
A partir dos dados de actinometria química e do espectro de emissão da lâmpada, o índice ultravioleta (UVI) foi calculado de acordo a fórmula descrita por McKinlay & Diffey [1987], encontrando-se um valor de UVI igual a 205. A fim de comparar a degradação simulada em laboratório (Tab. 1) com a possível ocorrente em diferentes latitudes, dados de distribuição diária do índice UV de diversas partes do mundo foram adquiridos na plataforma *Thopospheric Emission Monitoring Internet Service (TEMIS)*, que possibilitaram gerar dados de UVI total dos locais escolhidos.

Tabela 1. Radiação UV total recebida em 2 (Dose A), 8 (Dose B) e 30 horas (Dose C).

Dose	Tempo (s)	Dose total
A	7200	147600
B	28800	5904000
C	108000	22140000

Os dias escolhidos para obtenção do UVI diário foram 21/06/2020 e 21/12/2020 por serem os solstícios de inverno e verão, no Hemisfério Sul e verão e inverno, no Hemisfério Norte, respectivamente. O solstício de inverno é o dia mais curto do ano e quando o Sol está menos elevado ao meio-dia. Por outro lado, no solstício de verão, o dia

tem a maior duração do ano, além do Sol passar perto do zênite, alcançando os maiores valores anuais de índice UV ao meio-dia [Correa, 2015]. Para obtenção dos valores de distribuição, a partir dos dados de UVI máximos e do horário de nascer e pôr-do-sol, foram extrapoladas curvas gaussianas utilizando o programa *OriginLab* 8.0. Por meio da integração das curvas geradas foi possível obter o UVI total do dia em cada uma das localidades escolhidas (Fig. 15).



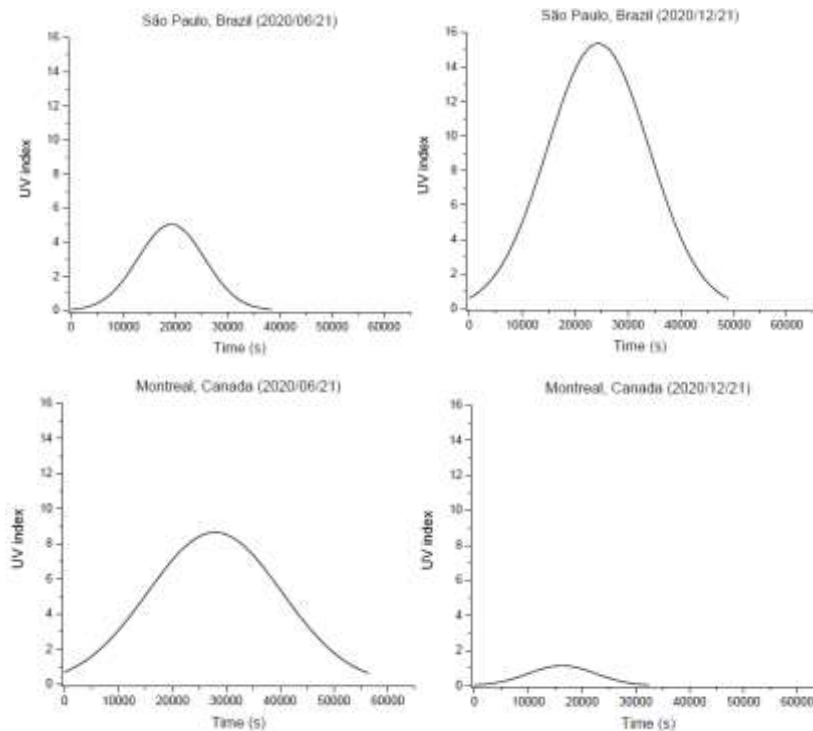


Figura 15. Distribuição diária (em segundos) do índice UV ao longo dos dias 21/06/2020 e 21/12/2020 (Fonte: *Thopospheric Emission Monitoring Internet Service - TEMIS*).

### 3.4. Análise estatística

Após a obtenção dos dados da análise de perda de massa, o teste de Shapiro-Wilk foi utilizado a fim de detectar se a distribuição era normal (considerando  $p = 0,05$ ). A depender do resultado, diferentes testes foram aplicados com o objetivo de detectar a existência ou não de diferenças significativas entre os tratamentos, sendo estes: teste *ANOVA two-way* e, a posteriori, o teste *Tukey* ou teste T ( $p = 0,05$ ). As análises foram realizadas no programa *Graph Pad Prism 8*.

## Capítulo IV:

### Artigo científico

**P**ara a obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, é requerido que o discente realize a submissão de pelo menos um artigo científico como primeiro autor em periódico com corpo indexado. Desse modo, os resultados da pesquisa desenvolvida durante o período de mestrado e a discussão dos resultados serão apresentados em forma de artigo neste Capítulo. O manuscrito de autoria de Luana Freire da Silva, Sanye Soroldoni, Felipe Kessler e Grasiela Lopes Leães Pinho é intitulado **Influence of UV index and salinity on microplastic degradation** e foi submetido para publicação no periódico **Marine Pollution Bulletin**.

# **INFLUENCE OF UV INDEX AND SALINITY ON MICROPLASTIC DEGRADATION**

Authors: Luana Freire da Silva<sup>1</sup>, Sanye Soroldoni<sup>1\*</sup>, Felipe Kessler<sup>2</sup>, Grasiela Lopes Leães Pinho<sup>1</sup>.

1 Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Av. Itália km 8, Rio Grande, 96203-900, RS, Brazil

2 Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Av. Itália km 8, Rio Grande, 96203-900, RS, Brazil.

\*Corresponding author:

Email address: sanyesoroldoni@gmail.com

Phone number: +55 (53) 3233-6961

## 1. Introduction

The contamination of marine and coastal environments by the generation and improper disposal of solid waste is a severe global issue (Galgani et al., 2015). According to the Alfred Wegener Institute (2021), 62.35% of the materials improperly discarded in marine environments are composed of plastics. These items can accumulate on the water surface, being transported by winds and currents over long distances. Moreover, they can sink into the water column, reach the ocean floor, and be deposited on sediment layers (Clark et al., 2016).

Overall, plastics are petroleum-derived synthetic polymers (Galgani et al., 2015). Polypropylene (PP) and polystyrene (PS) are plastics extensively used, particularly by the food packaging sector (Gewert et al., 2015). In addition, ethylene-vinyl acetate (EVA) is extensively used in the construction and footwear industries (Ildefonso, 2007). Plastics larger or smaller than 5 mm are classified as macro- or microplastics (MPs), respectively (Kedzierski et al., 2018). MPs are further classified into primary or secondary types (Barnes et al., 2009). Primary MPs are less than 5 mm in size and are industrially produced, such as microgranules used in cosmetics and plastic production beads ("pellets") used to manufacture other utensils. They can enter in aquatic environment during manufacturing, via accidental disposal, transportation, and utilisation (Quero and Luna, 2017). Secondary MPs result from the degradation and fragmentation of macroplastics, caused during their utilisation or by abiotic and biotic environmental factors that reduce the structural integrity of these materials (Quero and Luna, 2017). MPs

can persist in the aquatic environment for tens to hundreds of years, representing a significant threat to these ecosystems (Browne et al., 2007).

The process of degradation, from the perspective of polymer chemistry, is defined as a destructive change in the chemical structure, physical properties, or the appearance of a polymer, which can result in the chemical breakdown of the macromolecules that constitute a polymeric material, regardless of the breakdown mechanism of the chains (ASTM D883, 2012). Noteworthy changes in polymers' physical and chemical properties include alterations in the surface (cracks and grooves), molecular weight and thermal properties, and modification of characteristics such as crystallinity (Zhou et al., 2018). Degradation can occur through different abiotic and biotic pathways, consecutively or simultaneously (Andrady, 2015).

Solar radiation is considered the predominant factor in polymeric degradation in aquatic environments, specifically photodegradation (Andrady, 2011). In this process, polymers absorb the high-energy wavelengths of the ultraviolet (UV) spectrum and undergo photolytic, photo-oxidative, and thermo-oxidative reactions, including the oxidation of the polymer matrix, which ruptures the chemical bonds and forms new functional groups (Andrady, 2011, Barnes et al., 2009, Moore, 2008; Browne et al., 2007). Furthermore, the duration of exposure to UV radiation can intensify polymer fragmentation, especially in the presence of other environmental factors (Song et al., 2017).

Salinity is an environmental factor that can influence the process of degradation along with solar radiation (Klein et al., 2018). Haline ocean environments are known to assist in delaying degradation by reducing solar incidence in the water column (Cole et al., 2011). Cai et al. (2018) detected less degradation in samples immersed in simulated seawater than freshwater. However, Costa et al. (2018) detected a greater susceptibility to degradation in MPs exposed in saline environments. Therefore, it is necessary to clarify the influence of salinity in the process of photodegradation.

In addition to environmental conditions, factors linked to polymers structure e composition may influence the process of degradation (de Paoli, 2008). The different physical and chemical properties of polymers and additives that are added to plastic materials are relevant in this regard (Critchell and Lambrechts, 2016). Furthermore, polymers are classified as those containing carbon-carbon (C-C) bonds and heteroatoms in the main chain, according to degradation kinetics (Gewert et al., 2015). CC-bonded polymers, such as PP and PS, are typically more susceptible to degradation, especially

photo-oxidation; however, these polymers are highly resistant to hydrolysis. In addition to these polymeric groups, copolymers such as EVA, polymers formed by more than one type of monomer, occasionally exhibit high resistance to degradation (Ildefonso, 2007). Therefore, the role of the polymeric composition of plastic products during photodegradation requires further clarification, considering that certain commercial materials exhibit different degradative behaviour than that exhibited by their component polymers in previous studies (de Paoli, 2008).

Predominantly, studies seeking to investigate accelerated polymeric photodegradation under laboratory conditions (Cai et al., 2018; Lv et al., 2015) did not consider the dynamics of environmental solar radiation and adopt generalised measures for UV radiation exposure of MPs via UV lamps. Furthermore, other variables, such as humidity and air pollution, simultaneously influence the degradation rates (Neale et al., 2021). Therefore, the present study aimed to investigate the alterations induced by photodegradation on MPs exposed to different doses of UV radiation under two salinity regimes.

## 2. Methods

### 2.1. Experimental desing

Circular test specimens measuring 2 mm in diameter were prepared in laboratory using commercially available cups (PP and PS) and sheets (EVA). MPs were exposed in two solutions using 5-L beakers: (i) a control solution with sterilised distilled water (salinity 0) and (ii) reconstituted seawater containing distilled water and artificial sea salt, which was added to achieve salinity 35. During the experiment, the samples were kept moving and submerged, into the beackers, using a a magnetic stirrer. This approach was adopted seeking to ensure a uniform exposure to radiation. The experiments followed the ASTM-D6954 protocol (2018).

The submerged MPs were exposed to UV radiation emitted by a medium-pressure (400 W) polychromatic mercury vapour source (200–700 nm) coupled to an ellipsoidal reflector that assisted in focusing the radiation to a point with a high dose of radiation. The radiation dose emmitted was measured from its maximum focus by chemical actinometry, as described by Hatchard and Parker (1956). Three irradiation times were used (2, 8, and 30 h), denoted as dose A, dose B, and dose C, respectively. MPs that were not exposed to UV radiation were denoted as virgin samples, while a UV dosing for 8 h at a salinity of 35 was denoted as D.



## 2.2. Characterisation of MP degradation

### 2.2.1. Thermogravimetric analysis (TGA)

A TGA-50 (Shimadzu) thermogravimetric analyser was used in this step. The temperature ranges adopted for the MPs based on PP, PS, and EVA were 20–800 °C (Majewsky et al., 2016); 25–700 °C (Moraes et al., 2014), and 50–600 °C (Jin et al., 2010), respectively. Heating ramps of 20 °C/min were used for all investigated samples under a nitrogen atmosphere. The following thermal characteristics were determined in this analysis: mass loss onset temperature ( $T_i$ ), maximum mass loss velocity temperature ( $T_{max}$ ), and the difference between  $T_i$  and  $T_{max}$ , which was used as an indicator of mass loss kinetics. The *OriginLab* software was used to graph these data for verifying the loss of mass in relation to temperature.

### 2.2.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

The MPs based on different polymers (PP, EPS, and EVA) were exposed to temperatures between 25 and 400 °C, with a heating ramp of 10 °C/min, performed in a differential scanning calorimeter (DSC-60 – Shimadzu). The degree of crystallinity ( $X_c$ ), that is, the percentage of the presence of crystals in the polymer (Equation 1), was estimated using these data. The calculation was performed using the *OriginLab* software based on the following equation described by Lee et al. (1995):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

Where  $\Delta H_m$  is the enthalpy of fusion of the polymer, and  $\Delta H_{m100\%}$  is the theoretical enthalpy of fusion of the 100% crystalline polymer. The  $\Delta H_{m100\%}$  of the EVA MPs was adopted from that of 100% crystalline polyethylene (293 J·g<sup>-1</sup>) (Valentim et al., 2014) and a value of 209 J·g<sup>-1</sup> was employed for PP (Canevarolo, 2002). Once PS is considered a 100% amorphous polymer, Equation 1 could not be applied (Borelly, 2002).

### 2.2.3. Variation in mass loss

The samples were placed in an oven at 40 °C until stabilisation of the mass during weighing. Three MPs of each sample were weighed three times before and after exposure to UV radiation at different times on a precision balance. The percentage of variation in mass loss ( $\Delta m\%$ ) was calculated using the following equation described by Chaudhary and Vijayakumar (2019):

$$\Delta m_{\%} = \frac{(m_o - m_f)}{m_o} \times 100 \quad (2)$$

Where  $m_o$  and  $m_f$  represent the initial mass of the specimen before photodegradation and the mass after degradation, respectively.

#### 2.2.4. Structural analysis via scanning electron microscopy

The JSM-6610 (JEOL, Peabody, USA) equipment was used to obtain scanning electron microscopy (SEM) images. The samples were coated with a gold spray before the secondary electron images were obtained. The electrical potential difference of electron beam acceleration was set to 20 kV, and a magnification of up to 1,000 times was used. The surfaces of the analysed MPs were investigated for changes in texture, such as holes, peeling, grooves, and cracks.

#### 2.3. Environmental equivalence approximations based on UV dosing

The chemical actinometry data and lamp emission spectrum were used to obtain the ultraviolet index (UVI), according to calculations based on an equation described by McKinlay and Diffey (1987); a UVI value of 205 was obtained. The laboratory-simulated degradation was compared with possible degradations at different latitudes using UVI values from daily distribution data from different parts of the world; these were acquired from the *Tropospheric Emission Monitoring Internet Service* (TEMIS) platform, which provides total UVI data from selected locations (Table 3). The days selected to obtain the daily UVI values were 06/21/2020 and 12/21/2020. They correspond to the winter and summer solstices in the Southern Hemisphere and summer and winter in the Northern Hemisphere. The winter solstice is the shortest day of the year, and the Sun is at its lowest elevation at midday. On the other hand, the summer solstice represents the day with the longest duration, and the Sun passes close to the zenith, thereby reaching the highest annual UVI values at midday (Correa, 2015). Gaussian curves were extrapolated using the OriginLab 8.0 program to obtain the distribution values from the maximum UVI data and the sunrise and sunset times. The total UVI for a particular day in each of the selected locations was obtained via integration of the generated curves.

#### 2.4. Statistical analysis

The Shapiro–Wilk test was used to obtain distributions of the mass percentage data, considering  $p$  equal to 0.05. Subsequently, the *two-way ANOVA* test and then *Tukey*

test were performed ( $p = 0.05$ ) for the normal data. The t-test ( $p = 0.05$ ) was used for the non-normal data to detect the significant differences between treatments. Analyses were performed using the *GraphPad Prism 8* software.

### 3. Results

#### 3.1. Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermograms obtained from the MPs based on the different polymers are shown in Figure 1, in relation to the different exposure times (0, 2, 8, and 30 h) under UV radiation, with the samples being submerged in the control medium (distilled water; salinity 0). Samples subjected to the seawater treatment were not analysed by TGA. The data of the thermal characteristics obtained from these thermograms are listed in Table 1.

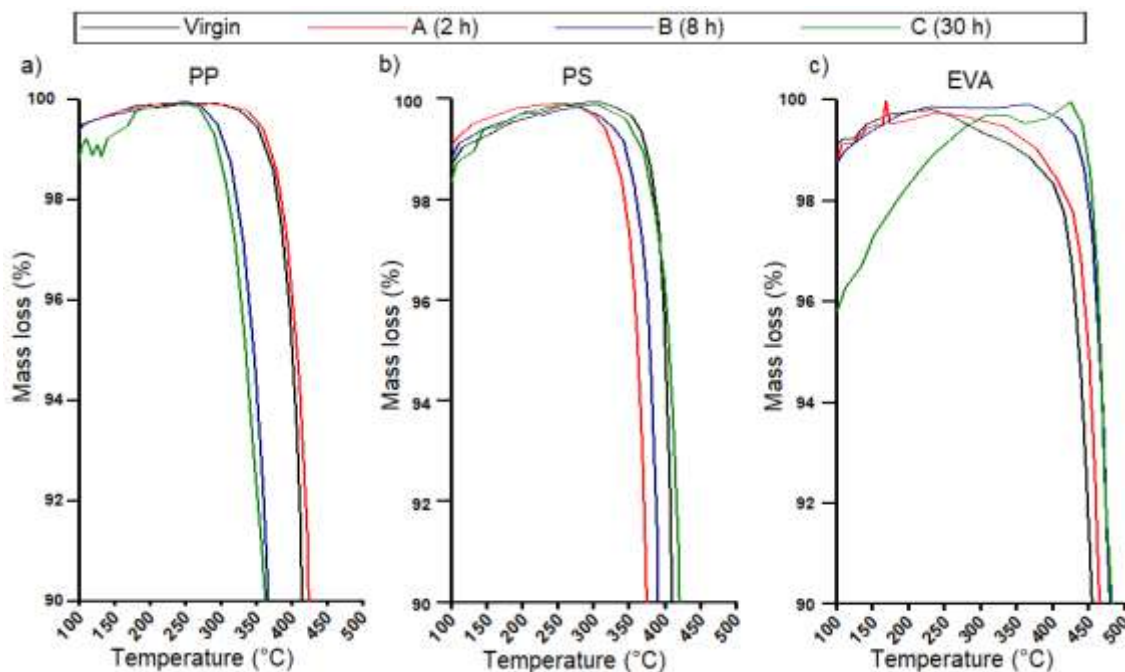


Figure 1. Thermograms showing the percentage of mass loss of polypropylene (PP), polystyrene (PS), and ethylene-vinyl acetate (EVA) polymers with increasing temperatures under a nitrogen atmosphere obtained at different periods of exposure to degradation with a heating ramp rate of 20 °C/min. The coloured lines represents exposure time of UV radiation; the black, red, blue, and green profiles correspond to the virgin sample (no exposure), dose A (2 h), dose B (8 h), and dose C (30 h).

In the Figure 1a, the decreasing resistance of the PP-based MP samples with increasing temperatures was showed leading to decreasing in  $T_i$  values (Table 4). In addition, a reduction in  $T_{max}$  is observed with increasing exposure to UV radiation (Table

4). The  $\Delta T$  values also decrease with increasing radiation dosing for PP (Table 1). In the thermal behaviour of MPs based on PS, as shown in Figure 1.b, the thermal changes appear to be more evident in samples with longer exposure times (Table 1). However, these thermal behaviour was not similar to PP-MPs because the  $T_i$  values are higher, thereby demonstrating more resistance to thermal transformation.

The thermal characteristics of MPs based on EVA are shown in Figure 1.c, where the values of both  $T_i$  and  $T_{max}$  appear to increase. Apparently, the polymer becomes more resistant to heating with increasing exposure to UV radiation. Consequently, this behaviour is also repeated in the values of  $\Delta T$  throughout the increase in radiation dosing. Comparing the thermograms (Figure 1) obtained, it was seen that EVA-based MPs exhibit relatively low initial degradation temperatures due to their increased resistance to degradation. PS-based MPs also exhibit high values of  $T_i$ . However, their thermodegradation behaviour is more evident than those of PP-based MPs, especially at dose B. Among the polymers tested, those prepared using PP exhibit the highest thermal stability.

*Table 1. Temperatures corresponding to thermal events in the thermograms of MPs based on PP, PS, and EVA with varying treatments (virgin - no exposure, A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h of exposure to UV radiation).*

Sample	$T_i$ (°C)*	$T_{max}$ (°C)**	$\Delta T$ (°C)***
PP-virgin	315.2	336.2	21
PP-A	308	325.9	17.9
PP-B	251.7	268.4	16.7
PP-C	255	260.9	5.9
PS-virgin	314.2	358.7	44.5
PS-A	259.4	275.5	16.1
PS-B	302.1	307.8	5.7
PS-C	309.8	317.7	7.9
EVA-virgin	218.9	266.7	47.8
EVA-A	258	298.7	40.7
EVA-B	355	391.9	36.9
EVA-C	413.5	432.7	19.2

\*Initial mass loss temperature (onset of thermal degradation);

\*\*Maximum mass loss velocity temperature;

\*\*\* *Difference between the maximum and initial mass loss velocity temperatures.*

### 3.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

Figure 2 shows the thermal processes occurring in the polymers tested via UV treatments at different dosages. The crystalline melting temperature ( $T_m$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and crystallinity percentage ( $X_c$ ) can be obtained using the DSC data and are listed in Table 2. Significant thermal events could not be observed in PS-MPs, which exhibit amorphous behaviour (Borelly, 2002); therefore, the PS data could not be used to detect possible changes in the  $X_c$ .

The thermograms of the MPs based on PP (Figure 2.a) and EVA (Figure 2.b) can be used to verify possible changes in the enthalpy of fusion curves (endothermic peaks). Changes in the temperatures representing the enthalpy of fusion ( $T_m$ ) are noticeable when the MPs exposed to UV radiation were compared to the virgin samples (Table 2). The  $X_c$  values of the UV-treated PP-MPs are noted to be higher than that of the virgin PP sample (Table 5), especially the sample exposed to UV radiation for 2 h (*PP-A*). The exposure of EVA MPs to UV radiation results in higher  $T_m$  values for all treatments compared to that of the virgin sample (Table 2). In addition, the 2-h and 30-h UV-treated EVA samples (*EVA-A* and *EVA-C*) exhibit a decrease in crystallinity as the radiation dose increases (Table 2).

Comparing the effects of MPs from control treatments (distilled water) (*B* samples) and reconstituted seawater (*D* samples), both of which involve UV exposure for 8 h, the saline environment increased the  $X_c$  of PP-MPs. It is observed to decrease the  $X_c$  for EVA-MPs.

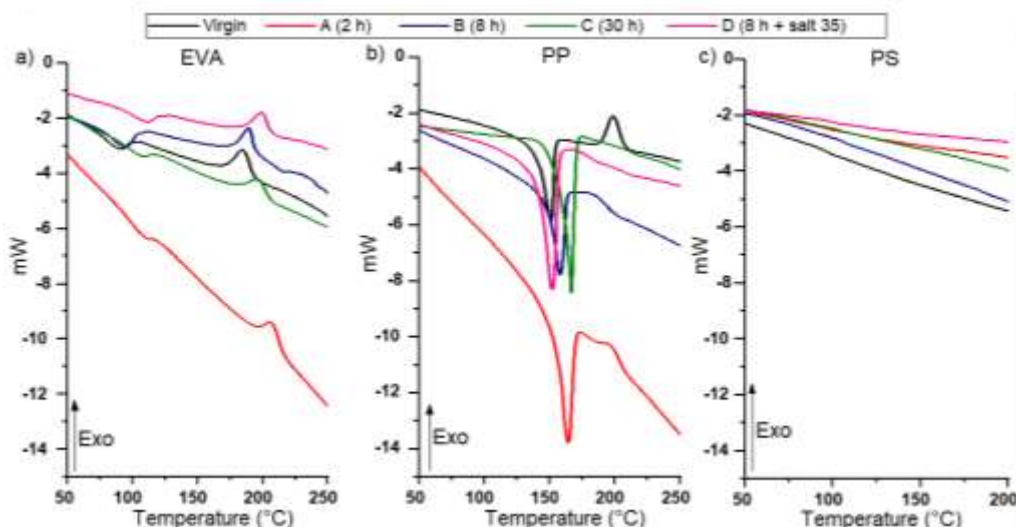


Figure 2. Differential scanning calorimetry (DSC) curves of MPs based on EVA, PP, and PS exposed to different radiation times. The black, red, blue, and green profiles represent MPs exposed in the control treatments (distilled water): virgin sample (no exposure), A (2 h), B (8 h), and C (30 h). The pink profiles represent the 'D' MP samples (8 h of exposure to UV radiation in reconstituted seawater, salinity = 35).

Table 2. Melting enthalpy temperature ( $T_m$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $X_c$ ) of MPs based on EVA and PP with varying UV exposure times in distilled water (virgin, A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h) and in reconstituted seawater (D - 8 h at a salinity of 35).

Sample	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$	$X_c$ (%)
EVA-virgin	89.1	6,7	2.3
EVA-A	107.9	4.4	1.5
EVA-B	92.7	13.6	4.6
EVA-C	106.2	5.3	1.8
EVA-D	109	7.1	2.4
PP-virgin	151.3	36.8	18.1
PP-A	164.1	63	30.1
PP-B	158	45.4	22.4
PP-C	166.5	57.2	28.2
PP-D	151.8	78.4	38.2

### 3.3. Variation in mass loss

Figure 3 shows the percentage of mass loss in each of the treatments. The MPs exhibit a significant decrease in mass ( $p = 0.0013$ ) compared to virgin samples with UV exposure times of 2, 8, and 30 h (doses A, B, and C, respectively). Concerning the influence of salinity, the MPs based on PP, PS, and EVA exposed for 8 h to UV radiation at a salinity 35 (dose D) did not present significant differences ( $p = 0.38788$ ) compared to those exposed for 8 h in the control (treatment B). However, considering the type of polymer, a significant decrease was observed for PS and EVA compared to PP at doses A ( $p = 0.075$ ;  $p = 0.002$ ), B ( $p = 0.0091$ ;  $p = 0.006$ ), and C ( $p < 0.0001$ ;  $p = 0.0126$ ), except for the treatment in saline water (dose D) ( $p = 0.9862$ ;  $p = 0.0745$ ).

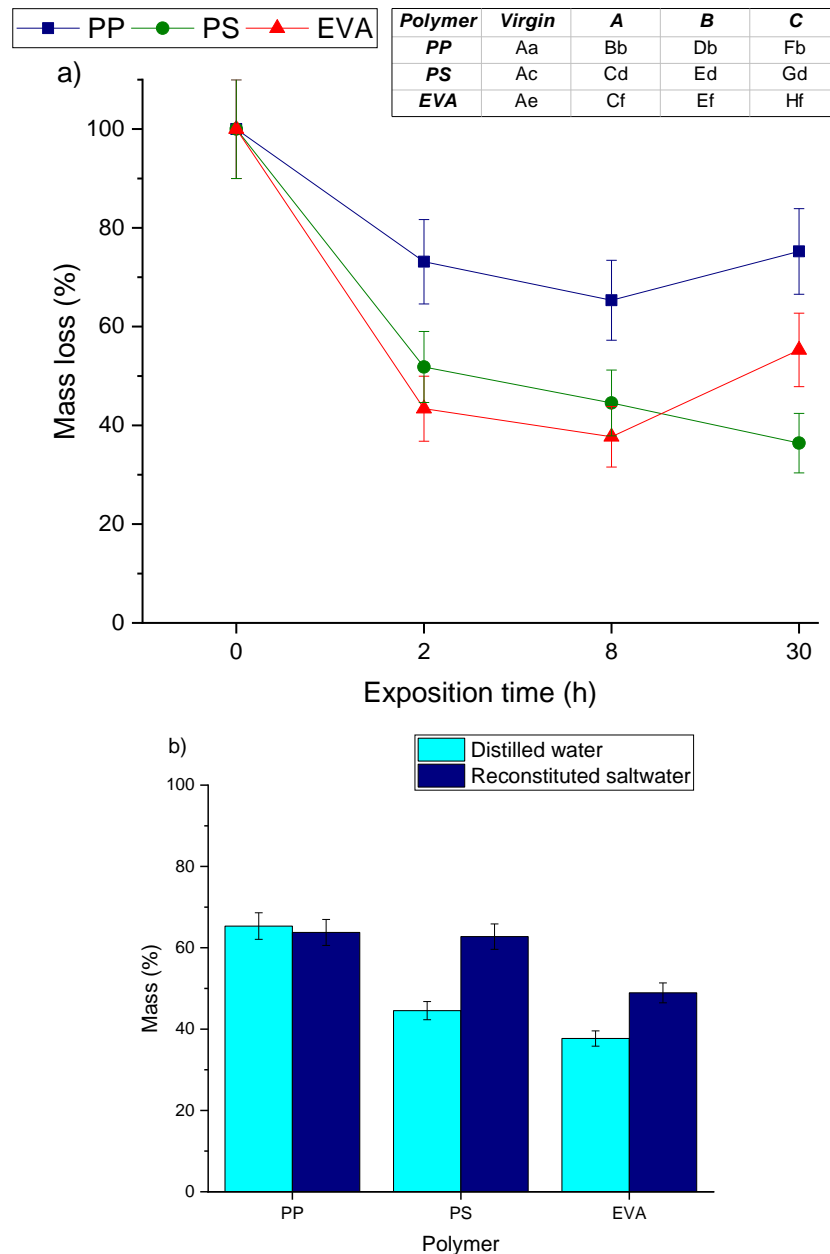


Figure 3. Variation in the percentage of mass loss, with standard variations, after UV radiation exposure at different doses. In Figure a, the treatments carried out in distilled water are shown (virgin - 0 h, A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h), with the blue, red, and green profiles representing the polymers based on PP, PS, and EVA, respectively. In Figure b, the treatments in distilled water for 8 h (distilled water - dose B; no salt) and in reconstituted seawater (D - 8 h at a salinity of 35) are compared. For each sample, three MPs were weighed three times.

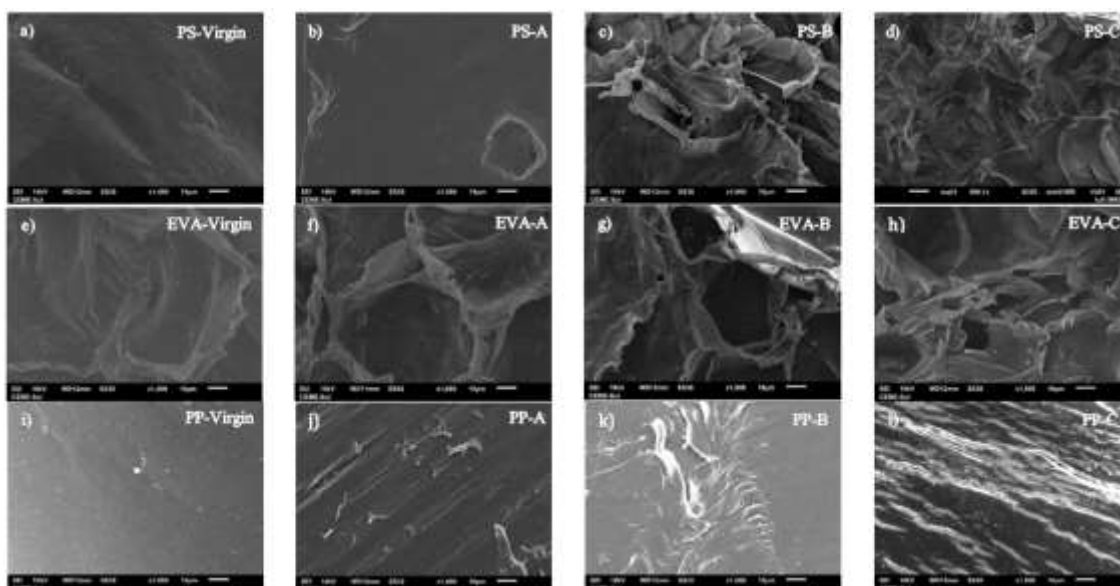
### 3.4. Structural analysis via scanning electron microscopy

The SEM images of the MP samples subjected only to the control treatment showed different textural changes such as holes (Figure 4.b), flaking (Figure 4.h), grooves

(Figure 4.j) and cracks (Figure 4.1). Samples subjected to the saline environment were not examined via SEM.

The virgin MPs of PS and PP (Figure 4.a and 4.i, respectively) presented a relatively homogeneous surface. The virgin EVA MPs (Figure 4.e) showed few deformations in the evaluated areas. However, textural changes were visible in all the MPs exposed to UV radiation compared to the virgin samples.

Cracks and grooves are primarily visible in the PP-MPs, and seem to appear after 2 h of exposure to UV radiation (Figure 4.j); these changes are more visible in samples subjected to 30 h of radiation (Figure 4.1), indicating an increase in the chemical weathering of this polymer over time. This tendency was also verified owing to the presence of holes in the surfaces (Figure 4.h).



*Figure 4. Images obtained by scanning electron microscopy of the surfaces of MPs composed of PS (a, b, c, and d), EVA (e, f, g, and h), and PP (i, j, k, and l) with varying durations of exposure to UV radiation. Images a, e, and i represent the virgin MPs; images b, f, and j represent 2-h-exposed samples, c, g, and k represent 8-h-exposed samples, and d, h, and l represent 30-h-exposed samples.*

### 3.5. Environmental equivalence approximations concerning the UV dose

Seeking to approximate the natural environmental conditions equivalence in relation to the weathering test employed under laboratory conditions, various global cities were selected, and their geographic coordinates, sunrise and sunset times, and maximum and total UVI values were considered; these data are listed in Table 3.



*Table 3. Total and maximum ultraviolet index (UVI) on 06/21/2020 and 12/21/2020 in different cities, with their respective sunrise and sunset times (Data source: Tropospheric Emission Monitoring Internet Service (TEMIS and Time and Date)).*

Day (yyyy/mm/dd)	City, country	Latitude	Longitude	Sunrise (hh:mm)	Sunset (hh:mm)	Maximum UVI	Total UVI
	Buenos						
2020/06/21	Aires, Argentina	-34.58	-58.48	08:00	17:50	2,218	33741.6
	Buenos						
2020/12/21	Aires, Argentina	-34.58	-58.48	05:37	20:06	12,121	270303.4
	Darwin, Australia						
2020/06/21	Darwin, Australia	-12.43	130.89	07:06	18:30	7,731	132362.3
	Darwin, Australia						
2020/12/21	Darwin, Australia	-12.43	130.89	06:18	19:10	14,666	253363.8
	Punta						
2020/06/21	Arenas, Chile	-53	-70.9	09:59	17:31	0.276	3288.9
	Punta						
2020/12/21	Arenas, Chile	-53	-70.9	05:12	22:11	8,233	195224
	Panamaribo, Suriname						
2020/06/21	Panamaribo, Suriname	5.75	-55.2	06:28	18:56	12,025	198635.6
	Panamaribo, Suriname						
2020/12/21	Panamaribo, Suriname	5.75	-55.2	06:45	18:32	11,116	181294.6
	São Paulo, Brazil						
2020/06/21	São Paulo, Brazil	-23.55	-46.64	06:47	17:28	5,050	78319.7
	São Paulo, Brazil						
2020/12/21	São Paulo, Brazil	-23.55	-46.64	05:17	18:52	15,007	335866.2
	Montreal, Canada						
2020/06/21	Montreal, Canada	45.47	-73.75	05:05	20:46	8,392	226461
	Montreal, Canada						
2020/12/21	Montreal, Canada	45.47	-73.75	07:31	16:31	1,118	16427

The total UV values of each selected location and the dosage of the lamp used in the experiments (Supplementary Material, Table 1) were used to evaluate the equivalence of environmental time-of-exposure to UV radiation in relation to the total radiation received during exposure under laboratory conditions (Table 4).

*Table 4. Equivalence of environmental time-of-exposure to UV radiation at the respective laboratory-tested UV dosages: A - 2 h, B - 8 h, and C - 30 h of exposure.*

Day (yyyy/mm/dd)	City, country	Total UVI	Time (d)		
			dose A	dose B	dose C
2020/06/21	Buenos Aires, Argentina	33741.6	44	175	656
2020/12/21	Buenos Aires, Argentina	270303.4	5	22	82
2020/06/21	Darwin, Australia	132362.3	11	47	167
2020/12/21	Darwin, Australia	253363.8	6	23	87
2020/06/21	Punta Arenas, Chile	3288.9	449	1795	6732
2020/12/21	Punta Arenas, Chile	195224	7	30	113
2020/06/21	Panamaribo, Suriname	198635.6	7	30	111
2020/12/21	Panamaribo, Suriname	181294.6	8	33	122
2020/06/21	São Paulo, Brazil	78319.7	19	75	283
2020/12/21	São Paulo, Brazil	335866.2	4	16	66
2020/06/21	Montreal, Canada	226461	7	26	97
2020/12/21	Montreal, Canada	16427	90	359	1348

#### 4. Discussion

Based on the different radiation dosages applied to the MPs, the TGA profiles of the samples exhibit specific changes in thermal behaviour for each type of the tested polymers. The low thermal resistance of PP-based MPs upon exposure to UV radiation is

possibly due to their propensity to photo-oxidation, making them unstable under the influence of environmental factors (Feldman, 2002). The degradative reaction of PPs involves main-chain breaking reactions that form smaller chains, which, in turn, have internal radicals that form volatile products and polymer residues when the  $\beta$  split occurs subsequently (Castell, 2008).

EVA-based MPs exhibited an increase in their  $T_i$  and  $T_{max}$  values, indicating a tolerance to heating process during the TGA analysis. Therefore, materials composed by this copolymer (such as EVA sheets) are less prone to photodegradation due to their long-term resistance to UV radiation (Feldman, 2002). However, the TGA profile of EVA-based MPs reveals two stages of mass loss indicating degradation processes, as reported previously. The first step starts with the degradation of the amorphous region of the polymer, which forms acetic acid from vinyl acetate (Oliveira, 2018). The second step corresponds to the complete splitting of the residual main chain, specifically the olefinic part of the EVA (CC and CH bonds of polyethylene) (Oliveira, 2018; Zattera et al., 2005).

In addition to thermogravimetric behaviour, the crystallinity of PP-based MPs was affected, which exhibits an increasing with UV exposure times compared to that of the virgin PP sample. Similar pattern were also seen by Lv et al. (2015) using isostatic polypropylene (iPP) blends after 180 days of environmental exposure to UV radiation. The increased crystallinity of PP-based MPs is presumably caused by two reasons: the first involves the straightforward degradation of the amorphous phase of the polymers (Guo & Wang, 2019; Montagna et al., 2013), which increases the crystalline fraction. The second involves chemi-crystallization caused by random chain scission (Guo & Wang, 2019). Chemi-crystallization can increase the polymeric crystallinity (Guo & Wang, 2019; Rouillon et al., 2016; Fayolle et al., 2008), which can be detected by the thickening of the lamellae; this behaviour is expected in semi-crystalline polymers such as PP (Fayolle et al., 2008).

The melting temperature of the virgin PP-based MPs (*PP-virgin*) and of samples exposed to 30 h of UV radiation (*PP-C*) were similar to those obtained by Pires (2019), who exposed PP to degradation tests under laboratory conditions in freshwater for 0 and 90 d, obtaining temperatures of 164.62 °C and 164.67 °C, respectively. The 90-d environmental equivalence was approximately found for Buenos Aires city (Argentina) and Darwin island (Australia) at the summer solstice (Table 3), indicating that similar results could also have been found via field tests at these locations.

Endothermic peaks appear at all UV doses in the EVA-MPs, which is probably a consequence of the crystal fusion process that originates from the incorporation of radicals from vinyl acetate (Oliveira, 2018). The reduced crystallinity of EVA-MPs with UV exposure is possibly also related to the occurrence of crosslinking (Fayolle et al., 2008), which decreases the size of lamellar crystals (Khonakdar et al., 2003). In addition, the density of EVA decreases because it is composed by monomers, which facilitates oxygen reactions (Guo & Wang, 2019; Ammala et al., 2011), thereby promoting degradation and, consequently, decreasing its crystallinity (Guo & Wang, 2019; Orden et al., 2015).

Concerning the influence of salinity in the degradative process, the  $T_m$  values of EVA-based MPs increases (EVA-D in Table 2) at higher radiation doses. However, its crystallinity decreases, which is an opposite behaviour if considered PP-based MPs. These findings were probably a consequence of the presence of inorganic ions in the exposure medium, which may acts as oxidising catalysts, depending on the type of material (Costa et al., 2018). In addition, the saline solutions are considered highly conductive, enabling the transfer of electrons in chemical groups (Costa et al., 2018).

The chemical changes experienced by the MPs led to emergence of different surface features. For example, the virgin PS and EVA-MPs and the PS- and EVA-MPs exposed to UV radiation for 30 h (*PS-C* and *EVA-C*) (Figure 4.a, 4.e, 4. d 4.h, respectively) undergo surface flaking. In addition, holes were present on the surface of PS-MPs exposed to UV radiation for 2 h (*PS-A*; Figure 4.b). Such features may be a consequence of polymeric oxidation (Montagna et al., 2013; Cooper, 2012) caused by UV radiation, In addition, the water dissolution (chemical weathering) of these samples during the experiments may also be responsible (Corcoran et al., 2009). The surface changes were also reflected in the plot of the variation of mass shown in Figure 3 and suggested weakening, forming a thinner area or layers (Cooper, 2012). A larger degree of weathering results in a greater number of flakes being detached from the polymer, which increases their environmental propagation (Kulshreshta, 1992). Cracks and grooves can also lead to flaking (Cooper, 2012).

The topographic features observed in the analyzed samples were in accordance with previous results on plastics exposed only to solar radiation and/or floating on the surface of aquatic environments (Cai et al., 2018; Zbyszewski et al., 2014; Cooper, 2012; Zbyszewski & Corcoran, 2011; Cooper & Corcoran, 2010; Corcoran et al., 2009). Therefore, the degradation processes initiated by UV radiation can be considered the most

representative degradation mechanism, especially for plastics exposed to air or deposited on sandy surfaces such as beaches, is noteworthy (Andrady, 2011).

The variations in total UVI, as listed in Tables 3 and 4, suggested latitude and seasons influence on degradation processes. Thus, these factors must also be considered in interpreting the effect of the dose of UV radiation. Using a continuous radiation source during accelerated ageing tests in laboratories cannot be directly related to the dwell time in the ocean using a simple average of UV radiation. Comparing the experiments performed at doses from locations at different latitudes (Table 4) reveals that the amount of radiation can vary up to ten times the exposure time in different locations.

Equatorial regions presenting high values of temperature, relative air humidity, rainfall, and UVI present conditions that are highly conducive to the acceleration of polymer degradation (Andrady et al., 2003). Paramaribo (Suriname) exemplifies this because it does not show a high variation in its total UVI values at both solstices, reflected in its constant equivalence time corresponding to two of the tested doses. In addition, the latitudes of locations such as São Paulo (Brazil), with respect to the summer solstice, can also be focused on to verify these degrading effects once it stands out in terms of its shorter equivalence time compared to that of other selected cities. Similarly, the latitude in marine environments can reflect different degradation conditions for each type of polymer that constitute MPs, once the radiation dose can be completely different.

The consequences of changes caused by degradation have been thoroughly examined by laboratory studies with controlled durations and UV radiation doses; these have demonstrated the ability of this process to intensify the toxicity of MPs (Bejgarn et al., 2015; Rummel et al., 2019; Wang et al., 2020). This intensification may be related to changes in the polymer surface due to the insertion of functional groups during photodegradation. The presence of functional groups increases the surface hydrophilicity, facilitating the release of additives present in plastic materials that lose affinity with the polymer chain (Wang et al., 2020; Liu et al., 2019). Photodegradation can affect the interaction between MPs and other contaminants present in the aquatic environment for similar reasons, likewise increasing polarity, hydrophilicity, and charges on the MP surface (Liu et al., 2019). Additionally, the fact that photodegradation facilitates the biofouling process is noteworthy; this increases the interaction and even ingestion of these particles by aquatic organisms (Harrison et al., 2011) and potentiates their toxicity.

## 5. Conclusion

Environmental factors such as the time of exposure to UV radiation and salinity were shown to influence the photodegradation of MPs. EVA-based MPs were more resistant to thermal changes than PP-based MPs. The crystallinity of PP-MPs increased with longer exposures to UV radiation. EVA-based MPs exhibited various new features, including surface degradation and a more significant mass loss compared to that of PP and PS. The exposure to UV radiation in seawater led to increase of crystallinity of PP-MPs. Along with the tested environmental factors (dosing of UV radiation and salinity), the geographic location can also affect the mechanisms and the rate of degradation of MPs, which indicates the necessity of further investigations into MP degradation.

#### Credit authorship contribution statement

Luana F. Silva: Conceptualisation, Laboratory work, Data analysis, Writing - original draft, Writing – review and editing. Sanye Soroldoni: Conceptualisation, Resources, Laboratory work, Data analysis Writing – review and editing. Felipe Kessler: Resources, Conceptualisation, Writing – review and editing. Grasiela L.L. Pinho: Conceptualisation, Resources, Writing – review and editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have known competing financial interest or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Funding

This research was supported by FAPERGS (TO 18/2551-0000528-2) and CNPq (425520/2018-8 and 435612/2018-2).

#### Acknowledgements

The authors thank CAPES to provide a master scholarship to Luana F. Silva. We also thanks CEME-SUL (FURG) for SEM analysis and CIA (FURG) for thermal analysis. We also like to thank the student Kewin Castro (PIBIC/ CNPQ graduate scholarship student) for help in the SEM analysis. Sanye Soroldoni is a Post-Doctoral fellow (PDJ n° 150528/2020-5) and Grasiela L.L. Pinho a research fellow (PQ2 n° 304495/2019-0) of CNPq. Felipe Kessler acknowledges the CNPq for research grant (435612/2018-2).

#### Referências

As referências serão apresentadas no final do documento, junto com as utilizadas nos capítulos anteriores.

**Capítulo V:**  
Síntese de discussão e conclusão



## 5. Síntese de discussão e conclusão

A exposição à radiação ultravioleta (UV), em diferentes tempos, causou mudanças nos comportamentos térmicos em todas as amostras dos polímeros testados nesse estudo. O polipropileno (PP) foi o que mais sofreu diminuição de sua estabilidade térmica diante da degradação provavelmente devido à sua propensão à foto-oxidação, tornando-o instável perante as condições ambientais [Feldman 2002]. Por outro lado, o etileno acetato de vinila (EVA) se manteve estável ao longo do processo de aquecimento, repercutindo nos seus valores de temperatura de início de perda de massa ( $T_i$ ) e temperatura de velocidade máxima de perda de massa ( $T_{max}$ ). De fato, materiais que apresentam esse copolímero em sua composição química resistem mais ao UV a longo prazo [Feldman 2002].

Quanto à cristalinidade, os MPs à base de PP obtiveram aumento dos valores dessa propriedade de acordo com o tempo de exposição à UV. Duas hipóteses foram levantadas para explicar esse comportamento: a degradação é predominante na fase amorfa, aumentando a fração cristalina [Guo & Wang 2019; Montagna *et al.* 2013]; ou devido à quimio-cristalização (*chemi-crystallization*), causada pela cisão de cadeias aleatórias (*random chain scission*) [Guo & Wang 2019].

Em todos os tempos de exposição à radiação UV, os MPs à base de EVA tiveram diminuição da cristalinidade. Isso pode ser consequência do processo de fusão dos cristais, originados da incorporação dos radicais derivados do acetato de vinila [Oliveira 2018], por ocorrência do *cross-linking* [Fayolle *et al.* 2008] ou pela diminuição da densidade e consequente facilitação de entrada do oxigênio, por causa da composição monomérica do EVA [Guo & Wang 2019, Ammala *et al.* 2011].

A influência da salinidade causou comportamentos diferentes na organização dos cristais nos MPs à base de PP e de EVA. No caso do PP, a cristalinidade foi aumentada ao mesmo tempo em que no EVA diminuiu. A presença de íons inorgânicos ou a elevada condução de elétrons no meio salino [Costa *et al.* 2018] podem ser os causadores dessas mudanças.

Diferentes mudanças superficiais surgiram ao longo dos tempos de exposição, possivelmente sendo reflexo das alterações químicas. Por exemplo, o poliestireno (PS) e o EVA expostos por 30 h (*PS-C* e *EVA-C*) sofreram descamação da superfície e buracos surgiram nos MPs a base de PS expostos por 2 h à radiação UV (*PS-A*). Essas mudanças estão de acordo com o encontrado na literatura em plásticos expostos ambientalmente

somente à radiação solar e/ou flutuando na superfície dos ambientes aquáticos [Cai *et al.* 2018, Zbyszewski *et al.* 2014, Cooper 2012, Zbyszewski & Corcoran 2011, Cooper & Corcoran 2010, Corcoran *et al.* 2009].

As mudanças superficiais são consequência da oxidação polimérica [Montagna *et al.* 2013, Cooper 2012] causada pela radiação UV, além da dissolução (intemperismo químico) aquosa durante os experimentos [Corcoran *et al.* 2009]. A descamação superficial corresponde a formação de uma área ou camada mais fina, a qual é resultante da fragilização, rachaduras e ranhuras [Cooper 2012]. Esta aumenta de acordo com o intemperismo, liberando escamas poliméricas para o ambiente [Kulshreshta 1992].

A descamação é uma das feições que mais favorecem a perda de massa. Portanto, se essa mudança superficial aumenta com o intemperismo, logo, aumenta a perda de massa. Isso foi perceptível em todos os polímeros testados nesse estudo, principalmente no PS. Isso pode ser efeito da perda das propriedades mecânicas, cisão em cadeia e reações *cross-linking* [Nagai *et al.* 1999].

Ao executar testes de envelhecimento acelerado, a fonte de radiação contínua não deve ser diretamente relacionada com tempo de permanência no oceano por uma média simples de radiação UV. Também é necessário considerar o efeito da latitude e das estações do ano no experimento pois, a depender da localidade, a quantidade de radiação pode gerar variações de 10 vezes no tempo de exposição.

De acordo com Khan e colaboradores [2017], os MPs que estiverem em regiões tropicais ou equatoriais irão se degradar mais rapidamente. Esse tipo de condição estaria de acordo com a cidade de Panamaribo (Suriname), conforme destacado nos dados de UVI na tabela 4 (do artigo). Estes não mostram alta variação nos seus valores de UVI total em ambos os solstícios, refletindo no seu tempo de equivalência constante em duas das doses testadas no presente trabalho (Dose A e Dose B, Tabela 1). Portanto, em um ambiente marinho, a latitude refletirá condições diferentes de degradação para cada tipo polímero pelo qual os MPs são compostos, uma vez que a dose de radiação pode ser totalmente diferente.

O processo degradativo, principalmente em ambientes marinhos, pode ter grande capacidade de intensificar a toxicidade dos MPs [Bejgarn *et al.* 2015, Rummel *et al.* 2019, Wang *et al.* 2020]. Provavelmente, isso é consequência das mudanças superficiais dos polímeros que favorecem a inserção de grupos funcionais no processo de fotodegradação, aumentando a hidrofiliabilidade e, posteriormente, liberando os aditivos que estejam presentes nos plásticos [Wang *et al.* 2020, Liu *et al.* 2019]. Assim como a polaridade, a

hidrofilicidade e as cargas na superfície do MP são aumentadas ao longo da fotodegradação. Dessa forma, a interação entre os MPs e outros contaminantes presentes no ambiente aquático é afetada [Liu *et al.* 2019]. Além disso, a fotodegradação facilita o processo de bioincrustação, favorecendo a interação e até mesmo ingestão dessas partículas por organismos aquáticos [Harrison *et al.* 2011], potencializando sua toxicidade.

O potencial toxicológico que os plásticos podem apresentar é preocupante pois a disponibilidade de entrada de resíduos plásticos ao oceano poderá aumentar em uma ordem de grandeza entre 2015 e 2025 [Jambeck *et al.* 2015]. Por isso, estudos a respeito do processo de degradação de plásticos, fragmentação, crescimento de biofilme e processos de sedimentação são cruciais para o conhecimento dos últimos fatos e efeitos dos plásticos, no quesito de distribuição, persistência, ingestão, transferência trófica, efeitos adversos e toxicidade [Jahnke *et al.* 2017].

# Referências

- Abiplast (2015) Perfil 2015: indústria brasileira de transformação de material plástico. In: Abiplast, Associação Brasileira da Indústria de Plástico. São Paulo, 40p. <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2015/>
- Alfred Weneger Institute (2021) The amount and distribution of and microplastic. Litterbase. [https://litterbase.awi.de/litter\\_detail](https://litterbase.awi.de/litter_detail)
- Ammala A, Bateman S, Dean K, Petinakis E, Sangwan P, Wong S, Yuan Q, Yu L, Patrick C, Leong KH (2011) An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Prog Polym Sci* 36(8):1015-1049. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- Anderson A, Andrady A, Hidalgo-Ruz V, Kershaw PJ (2015) Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: a Global Assessment. *Journal Series GESAMP Reports and Series* 90, 98p.
- Andrady AL (2015) Persistence of plastic litter in the oceans. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, New York, pp. 29-58.
- Andrady AL (2011) Microplastics in the marine environment. *Mar Pollut Bull* 62(8):1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Andrady AL, Hamid AH, Torikai A (2003) Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochem Photobiol Sci* 2(1):68-72. <https://doi.org/10.1039/b211085g>
- ASTM D6954-18 (2018) Standard guide for exposing and testing plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation. West Conshohocken, PA, ASTM International.
- ASTM D883 (2012) Standard Terminology Relating to Plastics. Materials, American Society for Testing. In: ASTM International, Philadelphia: Book of Standards. <https://doi.org/10.1520/D0883-12>
- Barnes DKA, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M (2009) Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil Trans R Soc B* 364:1985–1998. <http://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Bejgarn S, MacLeod M, Bogdal C, Breitholtz M (2015) Toxicity of leachate from weathering plastics: an exploratory screening study with *Nitocra spinipes*. *Chemosphere* 132:114-119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.010>
- Bhowmick AK, Stephens HL (1988) Handbook of elastomers- New Developments and technologies. CRC Press, Florida. 427p.

Booth AM, Kubowicz S, Beegle-Krause C, Skancke J, Nordam T, Landsem E, Throne-Holst M, Jahren S (2017) Microplastic in Global and Norwegian Marine Environments: Distributions, Degradation Mechanisms and Transport. Norwegian Environment Agency M-918.

Borelly DF (2002) Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo. 108p.

Browne MA, Galloway T, Thompson R (2007) Microplastic -- an emerging contaminant of potential concern?. *Integr Environ Assess Manag* 3(4): 559–561. <https://doi.org/10.1002/ieam.5630030412>

Canevarolo Jr SV (2013) Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Editora Artliber, São Paulo. 53p.

Cai L, Wang J, Peng J, Wu Z, Tan X (2018) Observation of the degradation of the three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments. *Sci Total Environ* 628-629: 740-747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.079>

Carvalho DG, Neto JAB (2016) Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Ocean & Coastal Management* 128:10-17. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2016.04.009>

Castel DC (2008) Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 78p.

Chaudhary AK, Vijayakumar RP (2020) Studies on biological degradation of polystyrene by pure fungal cultures. *Environ Dev Sustain* 22: 4495-4508. <https://doi.org/10.1007/s10668-019-00394-5>.

Clark JR, Cole M, Lindeque PK, Fileman E, Blackford J, Lewis C, Galloway TS (2016) Marine microplastic debris: a targeted plan for understanding and quantifying interactions with marine life. *Front Ecol Environ* 14(6): 317– 324. <https://doi.org/10.1002/fee.1297>

Cole M, Lindeque P, Fileman E, Halsband C, Goohed R, Moger J, Galloway TS (2013) Microplastic ingestion by zooplankton. *Environ Sci Technol* 47 (12): 6646-6655. <https://doi.org/10.1021/es400663f>

Cole M, Lindeque P, Halsband C, Galloway TS (2011) Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar Pollut Bull* 62(12): 2588-2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>

- Cooper DA (2012) Effects of chemical and mechanical weathering processes on the degradation of plastic debris on marine beaches. Tese de doutorado, The School of Graduate and Postdoctoral Studies, University of Western Ontario, Canada. 219p.
- Cooper DA, Corcoran PL (2010) Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Mar Pollut Bull* 60(5):650-654. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>
- Corcoran PL, Biesinger MC, Grifi M (2009) Plastics and beaches: A degrading relationship. *Mar Pollut Bull* 58(1):80-84. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022>
- Correa MP (2015) Solar ultraviolet radiation: properties, characteristics and amounts observed in Brazil and South America. *An brasi dermatol* 90(3):297-313. <https://doi.org/10.1590/abd1806-4841.20154089>
- Costa JP, Nunes AR, Santos PSM, Girão AV, Duarte AC, Rocha-Santos T (2018) Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental degradation of polymers. *Journal Environ Sci Health A* 53(9):866-875. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1455381>
- Critchell K, Lambrechts J (2016) Modelling accumulation of marine plastics in the coastal zone; what are the dominant physical processes?. *Estuar Coast Shelf Sci* 171:111-122. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.01.036>
- De-Paoli MA (2008) Degradação e estabilização de polímeros. Editora Artliber, São Paulo, 221p.
- Eriksen M, Lebreton LC, Carson HS, Thiel M, Moore CJ, Borner JC, Galgani F, Ryan PG, Reisser J (2014) Plastic pollution in the world's oceans: More than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PloS One* 9 (12): e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- Fayolle B, Richaud E, Colin X, Verdu J (2008) Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J Mater Sci*, 43:6999-7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>
- Feldman D (2002) Polymer weathering: Photo-oxidation. *Journal Polym Environ* 10(4):163-173. <https://doi.org/10.1023/A:1021148205366>
- Galgani F, Hanke G, Maes T (2015) Global Distribution, Composition and Abundance of Marine Litter. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, New York, pp. 29-58.

- Gewert B, Plassmann MM, MacLeod M (2015) Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci Process Impacts* 17:1513-1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Ghosh P (2002) *Polymers Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites*. New-Delhi: Tata McGraw-Hill, 555p.
- Gregorova V, Ledererova M, Stefunkova Z (2017) Investigation of influence of recycled plastics from cable, ethylene vinyl acetate and polystyrene waste on lightweight concrete properties. *Procedia engineering* 195: 127-133.
- Guo X, Wang J (2019) The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review. *Mar Pollut Bull* 142:1-14. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.019>
- Halle A, Ladirat L, Martignac M, Mingotaud AF, Boyron O, Perez E (2017). To what extent are microplastics from the open ocean weathered?. *Environ Pollut* 227:167-174. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.051>
- Harrison JP, Sapp M, Schratzberger M, Osborn AM (2011) Interactions between microorganisms and marine microplastics: a call for research. *Mar Technol Soc Journal* 45(2): 12-20. <https://doi.org/10.4031/MTSJ.45.2.2>
- Hatchard CG, Parker CA (1956) A new sensitive chemical actinometer – II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc R Soc Lond A* 235:518-536. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>
- Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson RC, Thiel M (2012) Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ Sci Technol* 46(6):3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Ildefonso JS (2007) Análise da viabilidade técnica da utilização do polietileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco). Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos. 335p.
- Jahnke A, Arp HPH, Escher BI, Gewert B, Gorokhova E, Kuhnel D, Ogonowski M, Potthoff A, Rummel C, Schmitt-Jansen M, Toorman E, MacLeod M (2017) Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. *Environ Sci Technol Lett*, 4(3): 85-90. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00008>
- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, Narayan R, Law KL (2015) Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223): 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>

- Jin J, Chen S, Zhang J (2010) UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. *Polym Degrad Stab*, 95(5):725-732. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.020>
- Kedzierski M, D'Almeida M, Magueresse A, Le Grand A, Duval H, César G, Sire O, Bruzard S, Le Tilly V (2018) Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants. *Mar Pollut Bull* 127:684–694. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.059>
- Kershaw PJ, Rochman CM (2015) Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part 2 of a global assessment. *Journal Series GESAMP Reports and Series* 93, 221p.
- Khan FR, Mayoma BS, Biginagwa FJ, Syberg K (2017) Microplastics in Inland African Waters: Presence, Sources, and Fate. In: Wagner I, Lambert S (eds) *Freshwater microplastics: Emerging Environmental Contaminants?. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 58. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_3)
- Khonakdar HA, Morshedian J, Wagenknecht U, Jafari SH (2003) An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, 44(15):4301-4309. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00363-X)
- Kiatkamjornwong S, Sonsuk M, Wittayapichet S, Prasassarakich P, Vejjanukroh PC (1999) Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. *Polym Degrad Stab* 66(3):323-335. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00082-8)
- Klein S, Dimzon IK, Eubeler J, Knepper TP (2017) Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment. In: Wagner I, Lambert S (eds) *Freshwater microplastics: Emerging Environmental Contaminants?. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 58. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_3)
- Kreutz JC (2019) Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliestireno e MDF. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil.
- Kulshreshtha AK (1992) Chemical degradation. In: Hamid SH, Amin MB, Maadhah AG (eds) *Handbook of polymer degradation*, Dharan, Saudi Arabia, p. 55-94.
- Lambert S, Wagner M (2017) Microplastics are contaminants of emerging concern in freshwater environments: an overview. In: Wagner I, Lambert S (eds) *Freshwater microplastics: Emerging Environmental Contaminants?. The Handbook of*



Environmental Chemistry, vol. 58. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_3)

Lee TH, Boey FYC, Khor KA (1995) On the determination of polymer crystallinity for a thermoplastic PPS composite by thermal analysis. *Comp Sci Techno* 53(3):259-274. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(94\)00070-0](https://doi.org/10.1016/0266-3538(94)00070-0)

Liu P, Zhan X, Wu X, Li J, Wang H, Gao S (2019) Effect of weathering on environmental behaviour of microplastics: Properties, sorption and potential risks. *Chemosphere*, 242: 125193. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125193>

Lv Y, Huang Y, Yang J, Kong M, Yang H, Zhao J, Li G (2015) Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. *Polym Degrad Stabi*, 112:145-159. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.023>

Machado CEV, Costa ACA, Cardoso RC, Caetano FP, Lopes JÁ, Cury AL, Rodrigues LM, Cabral RF (2017) Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do poliestireno de alto impacto. *Cadernos UniFOA* 12(35):15-24. <https://doi.org/10.47385/cadunifoa.v12i35.474>

Majewsky M, Bitter H, Eiche E, Horn H (2016) Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Sci Total Environ* 568(15): 507-511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.017>

McKinley A, Diffey BL (1987) A reference action spectrum for ultra-violet induced erythema in human skin. In: Passchier WF, Bosnjakovic BFM (eds) *Human Exposure to Ultra-violet Radiation: Risks and Regulations*, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, p. 83–87.

Montagna LS, Camargo Forte MM, Santana RMC (2013) Induced degradation of polypropylene with an organic pro-degradant additive. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 3(2):123-131.

Moore CJ (2008) Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, longterm threat. *Environ Research* 108(2): 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>.

Moraes SB, Botan R, Lona LMF (2014) Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Quim Nova* 37(1):18-21. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100004>

Moret-Ferguson S, Law KL, Proskurowski G, Murphy EK, Peacock EE, Reddy CM (2010) The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic

Ocean. Mar Pollut Bull 60(10):1873-1878.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.020>

Nagai Y, Ogawa T, Nishimoto Y, Ohishi F (1999) Analysis of weathering of a thermoplastic polyester elastomer II. Factors affecting weathering of a polyether-polyester elastomer. *Polym Degrad Stabil* 65(2):217–224. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00007-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00007-5)

Oliveira MCC (2018) Estudo da fotodegradação e desenvolvimento de encapsulante para módulos fotovoltaicos de silício cristalino baseado no nanocompósito EVA/GO. Tese de doutorado. Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 141p.

Orden MUDL, Montes JM, Martínez Urreaga J, Bento A, Ribeiro MR, Pérez E, Cerrada ML (2015) Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: effect of hydrophilic groups. *Polym Degrad Stabil* 11:78-88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.023>

Pires JP (2019) Estudo da degradação de blendas de polipropileno com aditivos comerciais. Master's Dissertation. Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica Pontifícia do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 133p.

Quero GM, Luna GM (2017) Surfing and dining on the “plastisphere”: Microbial life on plastic marine debris. *Adv Ocean Limnol* 8(2): 199-207. <https://doi.org/10.4081/aiol.2017.7211>

Ribeiro F, Garcia AR, Pereira BP, Fonseca M, Mestre NC, Fonseca TG, Ilharco LM, Bebianno MJ (2017) Microplastics effects in *Scrobicularia plana*. *Mar Pollut Bull*, 122(1-2):379-391. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.078>

Rios LM, Moore C, Jones PR (2007) Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Mar Pollut Bull* 54 (8):1230-1237. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.03.022>

Rouillon C, Bussiere PO, Desnoux E, Collin S, Vial C, Therias S, Gardette JL (2016) Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polym Degrad Stabil* 128:200-208. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011>

Rummel CD, Escher BI, Sandblom O, Plassman MM, Arp HPH, Macleod M, Jahnke A (2019) Effect of leachates from UV-weathered microplastic in cell-based bioassays. *Environ Sci Technol* 53(15):9214-9223. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02400>

Singh B, Sharma N (2008) Mechanistic implications of plastic degradation. *Pol Degrad Stabil* 93:561-584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>

- Song YK, Hong SH, Jang M, Han GM, Jung SW, Shim WJ (2017) Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Environ Sci Technol* 51(8): 4368-4376. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06155>
- Sudhakar M, Trishul A, Doble M, Kumar KS, Jahan SS, Inbakandan D, Viduthalai RR, Umadevi VR, Murthy PS, Venkatesan R (2007) Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. *Polym Degrad Stabil* 92(9):1743–1752.
- UNEP (2016) Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi, 274p.
- Valentim ACS, Tavares MIB, Silva EO (2014) Efeito da adição de TiO<sub>2</sub> nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetate de vinila. *Quim Nova* 37(2): 255-259. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140044>
- Yousif E, Haddad R (2013) Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* 2(1): 398. doi: 10.1186/2193-1801-2-398
- Wang X, Zheng H, Zhao J, Luo X, Wang Z, Xing B (2020) Photodegradation elevated the toxicity of polystyrene microplastics to grouper (*Epinephelus moara*) through disrupting hepatic lipid homeostasis. *Environ Sci Technol* 54(10): 6202-6212. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07016>
- Zattera AJ, Bianchi O, Zeni M, Ferreira CA (2005) Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno acetate de vinila. *Polímeros* 15(1):73-78. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100016>
- Zbyszewski M, Corcoran PL, Hockin A (2014) Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America. *J Great Lakes Res*, 40(2):288-299. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.02.012>
- Zbyszewski M, Corcoran PL (2011) Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of Lake Huron, Canada. *Water Air Soil Pollut* 220: 365-372. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0760-6>
- Zhou Q, Zhang H, Fu C, Zhou Y, Dai Z, Li Y, Tu C, Luo Y (2018) The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Geoderma* 322: 201-208. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.015>.