

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Instituto de Oceanografia

Programa de Pós-Graduação em Oceanologia

**INFLUÊNCIA DA ACIDIFICAÇÃO DOS
OCEANOS NO PROCESSO DE
FOTODEGRADAÇÃO DE
MICROPLÁSTICOS: UMA ABORDAGEM
EXPERIMENTAL**

CAROLINE CARNEIRO BALBELA

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

Orientadora: *Profa. Dra.* GRASIELA LOPES LEÃES PINHO
Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil.

Coorientadores: *Prof. Dr.* FELIPE KESSLER e *Dra.* SANYE SOROLDONI
GOES
Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil

Rio Grande, RS, Brasil

Outubro de 2022.

INFLUÊNCIA DA ACIDIFICAÇÃO DOS OCEANOS NO PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL

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

por

CAROLINE CARNEIRO BALBELA

Rio Grande, RS, Brasil

Outubro de 2022

© 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.

CARNEIRO BALBELA, CAROLINE

Influência da Acidificação dos Oceanos no Processo de Fotodegradação de Microplásticos: Uma Abordagem Experimental/Caroline Carneiro Balbela. – Rio Grande: FURG, 2022.

Número de páginas 83pp.

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

1. Radiação UV II. 2. Polímeros 3. Acidificação dos Oceanos. I. Título. Influência da Acidificação dos Oceanos no Processo de Fotodegradação de Microplásticos: Uma Abordagem Experimental



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
IO-INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOLOGIA



E-mail: ccpofgg@furg.br – home-page: www.pppo.furg.br

ATA ESPECIAL DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO 03/2022

Às 09 horas do dia cinco de outubro do ano de dois mil e vinte e dois, por Vídeo Conferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Dissertação de **MESTRADO** intitulada: “ **Influência da acidificação dos oceanos no processo de fotodegradação de microplásticos: Uma abordagem experimental**”, da **Acad. Caroline Carneiro Balbela**. A Comissão Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. Grasiela Lopes Leães Pinho (Orientadora – IO/FURG), Prof. Dr. Felipe Kessler - (Co-orientador - EQA/FURG), Dra. Sanye Soroldoni (Co-orientadora - PosDoc-IO/FURG), Profa. Dra. Eunice da Costa Machado (IO/FURG) e Prof. Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR). Dando início à reunião, a Presidente da sessão, Profa. Dra. Grasiela Lopes Leães 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 do Programa de Pós-Graduação em Oceanologia (PPGO).

Profa. Dra. Grasiela Lopes Leães Pinho

Documento assinado digitalmente



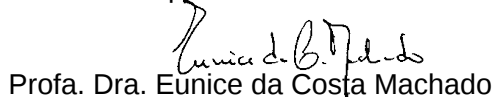
GRASIELA LOPES LEAES PINHO
Data: 05/10/2022 13:02:26-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Documento assinado digitalmente



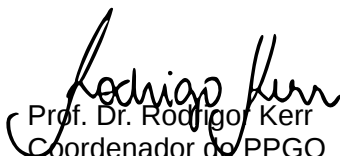
SANYE SOROLDONI GUIMARAES GOES
Data: 07/10/2022 10:06:11-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>


Prof. Dr. Felipe Kessler


Profa. Dra. Eunice da Costa Machado

Dra. Sanye Soroldoni


Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman


Prof. Dr. Rodrigo Kerr
Coordenador do PPGO

Acad. Caroline Carneiro Balbela

Documento assinado digitalmente



CAROLINE CARNEIRO BALBELA
Data: 07/10/2022 18:18:10-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez.”

Jean Cocteau

Agradecimentos

A todas as pessoas e circunstâncias que fizeram com que essa dissertação pudesse ser iniciada, desenvolvida e concluída.

À minha maravilhosa orientadora Grasiela. Aprendi com ela não só a me constituir enquanto pós-graduanda, mas a manter a disciplina, a ter maturidade, confiança, responsabilidade. É a melhor orientadora que eu poderia ter tido e sou muito grata por ter te escolhido e por teres aceitado me conduzir nessa caminhada.

Um agradecimento muito carinhoso à minha coorientadora Sanye. A sua dedicação durante todo o meu processo é imensurável, estando sempre ao meu lado, sempre me ajudando, sempre disponível “faça chuva ou faça sol”.

Agradeço à valiosa coorientação do Felipe, sempre muito atencioso e desmistificando para mim a ciência dos polímeros.

Agradeço à Daiane Teixeira Gautério pela minha liberação para o estudo, sem a qual o desenvolvimento do projeto teria sido muito mais trabalhoso.

Agradeço à “nossa” Vanessa pelos ricos apontamentos feitos quando da escrita do meu projeto. Suas contribuições foram muito importantes num momento em que eu ainda me sentia insegura. Da mesma forma, agradeço ao prof. Rodrigo Kerr, não só pela colaboração nas análises, mas por também agregar seu conhecimento e me trazer confiança na elaboração do projeto.

Agradeço a todo pessoal do CONECO por me acolherem e compartilharem seus momentos comigo. Agradeço toda colaboração dispensada e troca de ideias, ainda que esses momentos tenham sido por pouco tempo devido à pandemia que assolou nossas vidas. É difícil determinar as dificuldades que tive pelo distanciamento de vocês.

Por toda ajuda na montagem do experimento, agradeço às gurias do ICB (Michele e Fernanda) e ao Eliézer (EQA). Ao Eliézer agradeço ainda pela dedicação às análises. Muito obrigada!

Ao Marcos, por todo seu amor, pelo apoio, pela paciência, pelo incentivo.

À Cauana, por ser essa criança tão especial que divide a vida comigo e, mesmo sem saber, me dá forças para seguir adiante. Obrigada por me ajudar a conhecer a mim mesma e pelo carinho, sem distinção, dispensado às nossas gatinhas (Cleo – *in memoriam* – Pepê e Wandinha) e ao nosso pestinha (Leonardo).

A toda minha família e, em especial, à minha mãe, por ser meu porto seguro.

Índice

Lista de Figuras da Dissertação	xiii
Lista de Figuras do Manuscrito	ix
Lista de Tabelas da Dissertação	x
Lista de Tabelas do Manuscrito	xi
Resumo	xii
Abstract	xiv
Capítulo I: Introdução	15
1.2. Objetivos	25
1.2.1. Objetivo Geral	25
1.2.2. Objetivos Específicos	25
Capítulo II: Material e Métodos	26
2.1. Materiais poliméricos	26
2.2. Desenho experimental	26
2.3. Fotodegradação dos microplásticos	27
2.4. Sistema de injeção de CO ₂	29
2.5. Parâmetros do Sistema Carbonato	30
2.6. Caracterização estrutural dos microplásticos	30
2.6.1. Infravermelho por transformada de Fourier	31
2.6.2. Cromatografia de Permeação em Gel	32
2.6.3. Calorimetria Diferencial Exploratória	33
2.6.4. Microscopia de Varredura Eletrônica	34
2.7. Análises estatísticas	34
Capítulo III: Artigo Científico	35
1. Introduction	37
2. Material and Methods	39

2.1. Experimental settings	39
2.1.1. Weathering process	40
2.1.2. CO ₂ injection system	41
2.2. Water chemical analyses	41
2.3. Microplastics characterization	42
2.3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR)	42
2.3.2. Gel Permeation Chromatography (GPC)	43
2.3.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	44
2.3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)	45
2.4. Statistical Analyses	45
3. Results	45
3.1. Carbonate system parameters	46
3.2. Characterization of microplastic samples	46
3.2.1. Fourier Transform Infrared (FTIR)	47
3.2.2. Gel Permeation Chromatography (GPC)	51
3.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	51
3.2.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)	52
4. Discussion	52
5. Conclusion	59
Acknowledgements	60
6. References	59
Capítulo IV: Síntese dos Resultados e Discussão	61
Capítulo V: Síntese das Conclusões	64
Capítulo VI. Contribuições Finais e Perspectivas Futuras	65
Capítulo VII: Material Suplementar	66
Capítulo VII: Referências	69

Lista de Figuras da Dissertação

Figura 1: Esquema do mecanismo de fotodegradação envolvendo as etapas de Iniciação, Propagação e Terminação. Adaptado de Sing & Sharma [2008].	20
Figura 2: Representação esquemática da dissolução do CO ₂ atmosférico e as consequências no sistema carbonato marinho. Adaptado de Perreti <i>et al.</i> , 2018.	23
Figura 3: Microplásticos virgens produzidos manualmente a partir materiais compostos de polipropileno (PP), poliestireno expandido (EPS) e etileno acetato de vinila (EVA).	26
Figura 4. Vista superior do béquer contendo os MPs sob agitação.	28
Figura 5. Visão geral do experimento	29

Lista de Figuras do Manuscrito

Figure 1. FTIR spectra of virgin and weathered PP-based MPs (exposed to UV radiation) in three different pH values (i.e, 8.1, 7.8 and 7.5; (i) zoom on the hydroxyl area (centered approximately at 3300-3400 cm^{-1}) (ii) zoom on the carbonyl area (centered approximately at 1715 cm^{-1})	48
Figure 2. FTIR spectra of virgin and weathered EPS-based MPs (exposed to UV radiation) in three different pH values (i.e, 8.1, 7.8 and 7.5; (iii) zoom on the hydroxyl area (centered approximately at 3300-3400 cm^{-1}); (iv) zoom on the carbonyl area (centered at 1666 cm^{-1}).....	49
Figure 3. FTIR spectra of virgin and weathered EVA-based MPs (exposed to UV radiation) in three different pH values (i.e, 8.1, 7.8 and 7.5; (v) zoom on the hydroxyl area (centered approximately at 3300-3400 cm^{-1}); (vi) zoom on the carbonyl area (centered approximately at 1715 cm^{-1})	49
Figure 4. Evolution os Hydroxyl indexes from virgin and weathered MPs.....	50
Figure 5. Evolution os Carbonyl indexes from virgin and weathered MPs.....	51
Figure S1. DSC results for virgin and weathered microplastics highlight the first thermal event.....	66
Figure S2. SEM images of virgin and weathered MPs in three different pH treatments at $\times 1000$ magnification. The gray scale bar at the bottom of the images is 10 μm	67
Figure S3. Daily UV index distribution on June 21 and December 21, 2020 (Source: Tropospheric Emission Monitoring Internet Service- TEMIS).....	68

Lista de Tabelas da Dissertação

Tabela 1: Números de onda tomados para delimitar a área de integração e a referida linha de base na espectroscopia FTIR.....	32
---	-----------

Lista de Tabelas do Manuscrito

Table 1: Wavenumbers used to measure weathering in FTIR spectroscopy...	43
Table 2: Carbonate system speciation in the different pH treatments. Calculated parameters were estimated from AT and pH values using CO ₂ Sys software...	46
Table 3: Average results of microplastics degradation analysis.....	47
Table S2: Constituents of artificial seawater.....	66
Table S2: Total and maximum ultraviolet index (UVI) on 06/21/2020 and 12/21/2020 in São Paulo, Brazil, with its respective sunrise and sunset times (Data source: Tropospheric Emission Monitoring Internet Service (TEMIS and Time and Date).....	68

Resumo

A poluição por plásticos no ambiente marinho é reconhecida como um grave problema ambiental, com danos bem documentados em relação a inúmeras interações malélicas com organismos aquáticos. Nesse contexto, os microplásticos (MPs) têm se destacado enquanto poluentes nos ecossistemas aquáticos. Ao flutuar no ambiente marinho, os MPs estão sujeitos a diferentes processos, entre eles a fotodegradação, *i.e.*, degradação induzida pela luz ultravioleta (UV). Diversas variáveis podem atuar simultaneamente no intemperismo, influenciando no processo de fotodegradação. A acidificação dos oceanos devido ao enriquecimento acelerado de CO₂ está entre as principais alterações químicas que vêm ocorrendo no ambiente marinho. Portanto, conhecer sua relação e impacto na contaminação por MPs é fundamental para avaliarmos possíveis efeitos ainda desconhecidos. Neste contexto, o presente trabalho buscou investigar o impacto de futuros cenários de acidificação oceânica no processo de fotodegradação dos MPs. Os estudos foram realizados em condições experimentais de laboratório envolvendo MPs de diferentes composições poliméricas: polipropileno (PP), poliestireno expandido (EPS) e etileno acetato de vinila (EVA). Nestes experimentos os MPs permaneceram por 8 h sob radiação UV acelerada imersos em meio marinho artificial em três diferentes valores de pH: 8,1, (representando o pH médio atual dos oceanos), 7,8 e 7,5 (esperados para os anos 2100 e 2300, respectivamente) alcançados a partir da injeção de CO₂ no meio líquido. Para caracterização da degradação dos MPs, a formação de grupos funcionais contendo oxigênio foi avaliada pelo índice carbonila e índice hidroxila através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Com a calorimetria diferencial exploratória, avaliou-se o grau de cristalinidade e com a cromatografia de permeação em gel, a alteração no peso macromolecular dos MPs. Com o microscópio eletrônico de varredura foram obtidas imagens para análise da superfície das amostras. A partir dos resultados do presente estudo foi possível observar que o nível de oxidação dos MPs à base de PP e de EVA expostos ao pH 7,5 foi significativamente maior comparado aos outros pHs para o mesmo tipo de polímero. A porcentagem de fração cristalina foi significativamente maior nos MPs a base de PP expostos ao pH 7,5. Não houve diferença significativa de alterações nas propriedades estudadas entre as amostras de EPS. Os resultados permitiram inferir que a contínua acidificação dos oceanos poderá influenciar acelerando a fotodegradação de microplásticos, sendo essa contribuição dependente do tipo de polímero que os compõe.

Palavras-chave: Radiação UV; Foto-oxidação; Polímero; pH; CO₂; Índice carbonila.

Abstract

Microplastics (MPs) in the marine environment are subject to photodegradation, a process in which they easily get fragmented and leach potentially dangerous compounds. Ocean acidification (OA), owing to the enrichment of carbon dioxide (CO₂), is one of the main chemical changes occurring in the marine environment and may be a factor that influences photodegradation. This study aims to investigate the influence of OA on the photodegradation of three types of MPs: polypropylene (PP), expanded polystyrene (EPS), and ethylene-vinyl acetate (EVA). MPs were weathered by exposing them simultaneously for 8 hours to accelerated ultraviolet (UV) radiation and to three pH levels (*i.e.*, 8.1, 7.8, and 7.5), which were achieved by injecting CO₂ into a simulated marine medium. The acidification system reproduced the current environmental conditions and those calculated for the future. As expected, the higher the partial pressure of CO₂, total inorganic carbon, bicarbonate ion, and CO₂, the more acidic the pH, and the opposite is true for carbonate ion. Structural changes were assessed by Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, gel permeation chromatography, and scanning electron microscopy. All weathered samples showed a higher degradation rate than the virgin samples. The MPs of PP and EVA presented the highest degradation rates, indicating the development of oxygen-containing functional groups and an increase in crystalline fraction. The oxidation state and crystallinity were higher in samples exposed to the lowest pH. The weathered EPS microplastics presented the lowest degradation characteristics. Saltwater acidification in this study contributed to accelerating photo-oxidation of MPs depending upon their polymeric composition.

Keywords: UV radiation; photo-oxidation; polymer; pH; CO₂; carbonyl index.

Capítulo I: Introdução

Ao longo das últimas décadas, a poluição dos oceanos por resíduos sólidos antropogênicos tem sido reconhecida como um grave problema ambiental [Bergmann *et al.*, 2015]. Descrito pela Comissão Europeia como qualquer material sólido ou persistente, fabricado ou processado que é descartado, eliminado ou abandonado no ambiente marinho e costeiro [UNEP, 2009], o lixo marinho é composto por uma ampla variedade de materiais dentre os quais os plásticos correspondem à fração mais significativa, tendo sido reportados em todos os oceanos do planeta [Reisser *et al.*, 2013, Eriksen *et al.*, 2014], e em locais considerados prístinos, tais como ilhas remotas [Barnes, 2005] e regiões polares [Barnes *et al.*, 2010; Bergmann & Klages, 2012].

Os plásticos são materiais poliméricos, isto é, constituem-se em macromoléculas formadas por longas cadeias de átomos cujas unidades químicas se repetem por toda a extensão da estrutura molecular, conhecidas como meros ou monômeros. São considerados produtos orgânicos sintéticos, uma vez que são oriundos do petróleo bruto e, dessa forma, apresentam átomos de carbono em sua cadeia polimérica principal [Galgani *et al.*, 2015]. No entanto, a estrutura da molécula difere conforme seu processo de polimerização (a união química de monômeros que formam os polímeros), podendo inclusive haver a inserção de outros átomos que não o carbono, originando diferentes polímeros. O polipropileno (PP), por exemplo, é um polímero termoplástico derivado do propeno, enquanto o poliestireno (PS) é um homopolímero resultante da polimerização do monômero de estireno. Já o etileno acetato de vinila (EVA) é um termoplástico produzido por meio da copolimerização do monômero de acetato de vinila e etileno.

Como características gerais, os plásticos são materiais inertes, altamente duráveis, maleáveis e resistentes à corrosão. Essas propriedades conferem grande versatilidade fazendo com que os plásticos tenham aplicações quase ilimitadas e sejam amplamente utilizados em diversas áreas que vão desde as indústrias de embalagens, passando pela construção civil, indústria automotiva, eletroeletrônicos, esportes, até a agricultura e medicina, dentre outras. Esses aspectos associados ao baixo custo de produção fazem com que o consumo mundial de plásticos venha aumentando a cada ano, com a sua produção global atingindo quase 370 milhões de toneladas em 2020 [Plastic Europe, 2021]. No entanto, as mesmas características que fornecem ao plástico seus múltiplos usos também levam ao seu elevado tempo de residência e consequente

acumulação no ambiente quando descartado de forma inadequada. Estima-se que, por ano, 12,7 milhões de toneladas de detritos plásticos acabam nos oceanos [Jambeck *et al.*, 2015] trazendo efeitos significativamente danosos ao meio ambiente.

Os efeitos adversos causados pelos detritos plásticos são bem documentados no que tange ao emaranhamento e à ingestão por animais marinhos [Derraik, 2002]. Registros de sufocamento, diminuição da capacidade de forrageamento e do estímulo alimentar, obstrução do trato digestivo e inanição estão entre as mais severas consequências da presença dos plásticos no mar [Ryan, 1987; Toda *et al.*, 1994; Provencher *et al.*, 2009; Graham & Thompson, 2009]. Mas além da interação direta com a biota, existem outras problemáticas cujos efeitos não são tão perceptíveis.

Os detritos plásticos têm a capacidade de adsorver substâncias poluentes dissolvidas na água, resultando em concentrações que podem ser várias ordens de magnitude maiores que as do ambiente ao redor [Teuten *et al.*, 2009]. Dessa forma, são capazes de atuar como vetores de substâncias poluentes [Teuten *et al.*, 2007], as quais podem bioacumular nos organismos após a ingestão das partículas [Koelmans *et al.*, 2013, 2014, Bakir *et al.*, 2014; Ziccardi *et al.*, 2016]. Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são uma classe de contaminantes bem estudada, estando entre os principais compostos que causam preocupação ambiental. Em geral, além da elevada toxicidade, os POPs apresentam alto coeficiente de partição e baixa solubilidade em água (ou seja, são hidrofóbicos). Dessa forma, ao encontrar os detritos plásticos, cujas propriedades hidrofóbicas são similares, os POPs tendem a se adsorver ao material [Engler, 2012], havendo estudos já de longa data acerca, por exemplo, das bifenilas policloradas (PCBs) [*e.g.*, Carpenter & Smith 1972; Ryan *et al.*, 1988] e outros ainda utilizando os plásticos como amostradores passivos para quantificar outras substâncias persistentes bioacumuláveis e tóxicas (PBTs) nos ambientes aquáticos [Huckins *et al.*, 1993; Lohmann, 2012]. Sendo assim, processos sofridos pelas partículas plásticas quando dispostas no ambiente aquático que possam influenciar nessa capacidade adsortiva são de grande importância e merece atenção da comunidade científica.

Outra problemática diz respeito aos aditivos presentes no plástico, substâncias que são incorporadas ao material durante seu processo de fabricação. Para melhorar suas propriedades, os plásticos são frequentemente misturados a aditivos químicos como plastificantes, retardadores de chama e corantes. Muitos desses aditivos tornam o material mais flexível ou durável. No entanto, alguns são de particular preocupação, pois muitos estudos comprovaram que diversos destes compostos são tóxicos, a

exemplo do bisfenol, ftalatos, nonilfenol, polibromados, dentre outros [Halden *et al.*, 2010; Lithner *et al.*, 2011]. Uma vez que em geral não são ligados covalentemente à matriz do polímero, os aditivos químicos podem ser lixiviados dos produtos plásticos [Stringer & Johnston, 2001], o que intensificaria a toxicidade dos mesmos. Mais uma vez, cabe ressaltar que alterações sofridas pelos MPs dispostos no ambiente que interfiram nesta lixiviação dos aditivos são relevantes e devem ser investigadas.

Nesse contexto, os microplásticos (MPs), partículas poliméricas frequentemente definidas como a fração de tamanho entre 1 μm e 5 mm [Hanvey *et al.*, 2017], têm se destacado mundialmente como contaminantes de preocupação emergente nos ecossistemas aquáticos [Avio *et al.*, 2017] já havendo, inclusive, menção à categoria dos nanoplásticos que podem ser consideradas aquelas de tamanho inferior a 1000 nm [Hanvey, et at 2017]. Os MPs apresentam as mesmas problemáticas dos plásticos maiores com alguns agravantes. Seu diminuto tamanho não diminui a sua probabilidade de interação com a biota, ao contrário, amplia a faixa de organismos passíveis de consumi-los, tendo sido reportada a ingestão por diversas espécies de aves, mamíferos, répteis, peixes, crustáceos e moluscos [Robards *et al.*, 1995, Derraik, 2002, Thompson *et al.*, 2004, Ryan *et al.*, 2009, Dantas *et al.*, 2012, Murray & Cowie, 2011] podendo ainda ser transferidos ao longo da rede trófica [Farrell & Nelson, 2013]. Além disso, quanto menor a partícula mais eficientemente ela acumula compostos químicos devido à sua alta razão Superfície/Volume [Cole *et al.*, 2011]. Portanto, os MPs apresentam maior capacidade de sorção de agentes potencialmente tóxicos quando comparados aos macrolásticos, potencializando assim a introdução de poluentes nas cadeias alimentares ao serem ingeridos. De fato, os MPs nos oceanos são reconhecidamente considerados uma fonte altamente concentrada de POPs [Andrady, 2011]. Ademais, ao contrário de grandes detritos de plástico, os MPs nos oceanos não podem ser detectados facilmente, coletados para reciclagem ou outro tipo de manejo.

Os MPs podem ser classificados em primários e secundários de acordo com a sua origem. Os MPs primários são encontrados no ambiente na forma e tamanho em que foram manufacturados, a exemplo das microesférulas usadas na indústria de cosméticos ou dos *pellets* virgens usados na fabricação de plásticos [Barnes *et al.*, 2009]. O aporte nos ambientes costeiros se dá através de perdas durante seu manuseio, transporte, bem como por sistemas de drenagens de esgotos [Ivar do Sul & Costa, 2014]. Os MPs classificados como secundários, por sua vez, são oriundos da fragmentação e degradação de plásticos maiores [Thompson, 2015].

A degradação dos plásticos é um fenômeno cuja definição ainda se encontra em debate na literatura, diferindo de acordo com o estudo. Segundo Andrady [2011] a degradação é uma mudança química que reduz drasticamente o peso molecular do polímero. Já em 2017, o mesmo autor define a degradação como a completa mineralização dos polímeros sintéticos [Andrady, 2017]. Essa definição é característica de estudos com biodegradação, em que degradação do plástico é mediada por microrganismos consistindo na mineralização total dos polímeros em CO₂, água e sais, acompanhados pela geração de nova biomassa, o que representa o ponto final do processo de degradação [Oberbeckmann & Labrenz, 2020]. Considerando o longo tempo estimado para a mineralização dos MPs, no presente trabalho a definição de degradação será a trazida por Both *et al.* [2017], onde a degradação é um processo de deterioração irreversível que resulta em uma transformação na estrutura do material, tipicamente caracterizada por alterações nas suas propriedades físico-químicas. Em longo prazo, numa escala de décadas ou séculos, espera-se que o efeito da degradação seja benéfico, pois, em última instância, acabará removendo o plástico do ambiente marinho por mineralização e transferência para sedimentos profundos e inacessíveis. Entretanto, existem preocupações sobre os efeitos a curto e médio prazo, como lixiviação de aditivos químicos dos detritos plásticos, sorção e subsequente liberação de poluentes orgânicos e ainda a degradação química de polímeros plásticos em oligômeros e fragmentos químicos que podem ser persistentes, bioacumuláveis, e/ou tóxicos [Janhke *et al.*, 2017].

A lixiviação de aditivos ocorre predominantemente na superfície do plástico; portanto, a fragmentação e degradação do plástico podem acelerar os processos de lixiviação [Engler, 2012]. Conseqüentemente, o intemperismo influenciará nas quantidades de compostos potencialmente tóxicos lixiviados de detritos plásticos. Além disso, a degradação do plástico aumenta a sua capacidade de adsorção de poluentes dissolvidos na água. Wang *et al.* [2018] apontaram no seu estudo de revisão que MPs envelhecidos apresentam maior capacidade de sorção dos compostos químicos do que MPs virgens. Além dos tradicionais POPs, trabalhos mais recentes evidenciam que os detritos plásticos também podem concentrar metais das águas oceânicas [Ashton *et al.*, 2010; Holmes *et al.*, 2012; Rochman *et al.*, 2014^a], apesar de sua natureza hidrofílica. Holmes *et al.* [2014] estudaram a dinâmica entre metais-traço e MPs virgens e degradados, constatando que a adsorção de metais foi maior nos MPs degradados. Esse acúmulo de metais em detritos plásticos marinhos pode ser explicado pelo fato da

degradação do plástico tornar a superfície polimérica mais oxidada, podendo criar sítios ativos para a sorção e/ou bioacumulação de metais. Portanto, o intemperismo nos detritos plásticos gera funcionalidades na superfície do material que podem favorecer a ligação dos metais [Andrady, 2011], tornando os plásticos potenciais carreadores desses contaminantes. De fato, Turner & Holmes [2015] enfatizam que devido ao fato dos metais terem maior afinidade por *pellets* envelhecidos do que por virgens, os MPs intemperizados podem representar um veículo significativo para o transporte de metais em ambientes aquáticos.

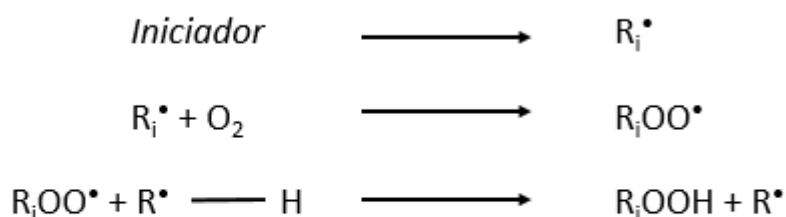
Outra questão que vem sendo levantada diz respeito à formação de alguns produtos intermediários da degradação dos plásticos. Gewert *et al.* [2018] identificaram possíveis produtos de degradação que podem ser liberados na água à medida que os plásticos se degradam no ambiente marinho. O plástico a base de poliestireno, por exemplo, pode produzir monômeros e oligômeros de estireno e outros compostos aromáticos potencialmente tóxicos [Beyler & Hirschler, 2002; Garrigós *et al.*, 2004]. Zitko, em 1993, já falava dos compostos de baixo peso molecular das partículas de PS que poderiam ser lixiviados para a água do mar [Zitko, 1993]. Esses pequenos fragmentos poliméricos formados devido à degradação podem passar pelas membranas celulares dos organismos [Gewert, 2015], elevando os potenciais riscos da degradação. Recentemente, Gewert *et al.* [2021] observaram que os plásticos intemperizados foram mais tóxicos justamente devido aos produtos de degradação lixiviados. Ou seja, quando sujeitos à degradação ao flutuar no ambiente marinho, os MPs podem liberar para o meio não só os poluentes adsorvidos e os aditivos químicos que recebem no seu processo de produção, mas também os produtos da degradação polimérica em si, elevando os potenciais riscos da ingestão de MPs intemperizados. Além do mais, deve-se destacar também que qualquer grau de degradação inevitavelmente enfraquece o plástico, tornando-o suscetível à fragmentação, conseqüentemente aumentando a quantidade de micropartículas no ambiente, as quais, por sua vez, podem sofrer ainda mais degradação [Andrady, 2017]. E ainda, devido à maior razão Superfície/Volume, a degradação do MP ocorre mais rapidamente do que dos plásticos maiores [Booth et al. 2017].

Diante do exposto, vêm crescendo estudos acerca da degradação polimérica no ambiente marinho. Existem diversos tipos de degradação, os quais podem ser classificados de acordo com o agente que a promove a exemplo da degradação térmica – iniciada pelo calor; da hidrólise – iniciada pela ação da molécula d’água ou da

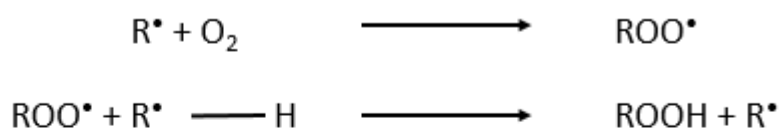
degradação mecânica – iniciada pelo atrito físico. Para a degradação dos detritos plásticos, os tipos mais estudados são a biodegradação – iniciada pela atividade microbiana, e a fotodegradação – iniciada pela radiação ultravioleta (UV) emitida pelo sol. Devido à grande variabilidade no processo de degradação do plástico, não é possível estimar a exata representatividade desses processos na degradação do plástico. O biofilme que forma-se nos MPs pode proteger as partículas da fotodegradação na superfície do oceano [Weinstein *et al.*, 2016] ou aumentar sua densidade levando à sedimentação dos MPs, conseqüentemente, também protegendo-os da fotodegradação [Jahnke *et al.*, 2017]. No entanto, sabe-se que a radiação UV representa um dos motores fundamentais no processo de degradação e geralmente precede a biodegradação. Apesar da atenuação da radiação UV ao penetrar a coluna d’água, a fotodegradação ainda assim é um processo de grande magnitude na degradação dos plásticos no ambiente marinho, sendo, portanto, importante estudá-la.

O processo geral simplificado de fotodegradação dos polímeros se dá em três etapas (Fig. 1).

Iniciação



Propagação



Terminação

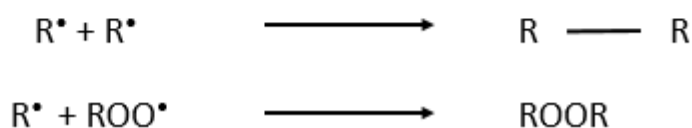


Figura 1. Esquema ilustrativo do mecanismo generalista de fotodegradação envolvendo as etapas de Iniciação, Propagação e Terminação. Adaptado de Sing & Sharma, 2008.

Na primeira, denominada Iniciação, ocorre a absorção da radiação luminosa por grupos cromóforos presentes no polímero. As cadeias poliméricas absorvem os comprimentos de onda de alta energia do espectro de radiação UV levando à quebra das ligações químicas e à consequente geração de radicais livres [Moore, 2008] – o que torna a molécula reativa, uma vez que agora apresenta elétrons não compartilhados. A seguir, na etapa denominada Propagação, ocorre a oxidação, ou seja, a inserção do átomo de Oxigênio (O) na cadeia do polímero, devido à reação entre os radicais formados e o O₂ do ar, culminando na formação de radicais peróxidos [Sing & Sharma, 2008]. Este processo, portanto, é dependente da quantidade de O₂ que permeia a superfície, além da quantidade e natureza da energia luminosa incidindo no material. À medida que a fotodegradação continua, uma série de reações complexas leva à auto-oxidação na matriz polimérica, culminando na cisão de cadeias ou na reticulação [Gardette *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2006]. Por fim, ocorre a combinação dos radicais gerados, formando novos grupos funcionais [Gewert *et al.*, 2015], o que caracteriza a etapa final da fotodegradação, denominada Terminação. O produto resultante novamente é um material inerte, mas com características totalmente divergentes do produto inicial. Visualmente, os principais efeitos são o amarelamento ou a descoloração do material, perda de brilho e rachaduras na superfície, levando à formação de fissuras e à fragilização das partículas [Eich *et al.*, 2015; ter Halle *et al.*, 2016; Elanmugilan *et al.*, 2013]. Em nível molecular, a fotodegradação induz a mudanças na estrutura química dos MPs, podendo apresentar alterações na massa molar do polímero e na cristalinidade, formação de grupos oxigenados [ter Halle *et al.*, 2017] dentre outras modificações. Assim, a fotodegradação altera as propriedades de superfície do polímero, oxidando os MPs e modificando a forma como estes interagem com o meio, podendo os fragmentos se tornar mais nocivos quanto mais fotodegradados estiverem.

Embora a fotodegradação seja o principal processo de degradação ao qual estão sujeitos os plásticos na superfície oceânica, ela não age isoladamente, podendo as condições ambientais aos quais os MPs estão expostos interferir (acelerar ou desacelerar) no processo. Sendo o oceano um ambiente dinâmico em constante alteração química, outras variáveis devem ser consideradas ao se estudar o processo de degradação dos MPs, como, por exemplo, a salinidade e a turbulência [Silva, 2021; Janhke *et al.*, 2017; Surhoff & Scholz-Böttcher, 2016]. Nesse sentido, é relevante considerar a acidificação dos oceanos, derivada das emissões antrópicas de gases como

o dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera e que está entre as principais alterações químicas que vêm ocorrendo no ambiente marinho e com a qual não vem sendo relacionada com a fotodegradação de plásticos. Portanto, conhecer sua relação e impacto na contaminação por MPs é fundamental para avaliarmos possíveis efeitos ainda desconhecidos.

Nos últimos 250 anos, os níveis de CO_2 atmosférico aumentaram em torno de 40%, dos níveis pré-industriais de aproximadamente 280 ppm para cerca de 400 ppm em 2013 [Carvalho-Borges *et al.*, 2018], sendo as principais causas desse incremento a queima de combustíveis fósseis, a produção de cimento e o desmatamento [Le Quéré *et al.*, 2009]. Devido ao equilíbrio nas trocas gasosas, cerca de 30% do carbono antropogênico liberado para a atmosfera é absorvido na superfície oceânica [Sabine *et al.*, 2004]. O crescimento das taxas da pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) na superfície da água e de CO_2 atmosférico apresentam forte correlação [Takahashi *et al.*, 2006], indicando a captação de CO_2 antropogênico como a maior causa para os aumentos de longo prazo do carbono inorgânico dissolvido (C_T).

No oceano em equilíbrio, cerca de 90% do C_T ocorre na forma de íons bicarbonatos e 9% de íons carbonatos com apenas 1% ficando como $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e H_2CO_3 [Feely *et al.*, 2009]. No entanto, a captação de CO_2 antropogênico pelos oceanos induz a alterações na química da água do mar. Conforme descrito em Gattuso & Hansson [2011], à medida que aumenta a concentração de CO_2 na água do mar, este reage com a água formando ácido carbônico (H_2CO_3), um ácido fraco que rapidamente se dissocia em íons de hidrogênio (H^+) e íons bicarbonatos (HCO_3^-). Os íons H^+ podem reagir com íons carbonatos (CO_3^{2-}) adicionando assim mais íons HCO_3^- à água. Como resultado, o aumento da dissolução do CO_2 no oceano diminui a concentração de CO_3^{2-} e reduz o pH pelo aumento de íons H^+ (Fig. 2).

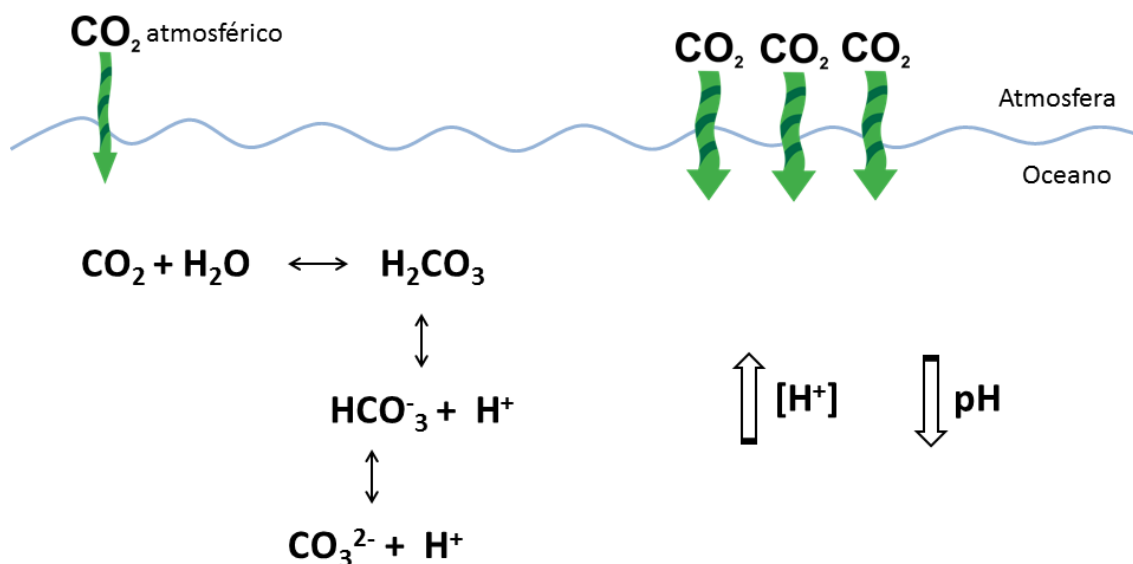


Figura 2. Representação esquemática da dissolução do CO₂ atmosférico e as consequências no sistema carbonato marinho. Adaptado de Perreti *et al.*, 2018.

Desde o período pré-industrial, o pH médio dos oceanos variou de aproximadamente 8,2 para 8,1 [Caldeira & Wickett, 2003] podendo, segundo previsões, chegar a 7,8 até 2100 [Gattuso & Lavigne, 2009] e a 7,5 em 2300 [Zeebe *et al.*, 2008] se as emissões de CO₂ continuarem aumentando. Nesse cenário em alteração, muitos estudos acerca dos impactos da alteração do pH vêm sendo realizados, a exemplo da redução da calcificação e taxa de crescimento em algumas espécies [Feely *et al.*, 2010] e do estado de acidificação de diversas regiões [Orselli *et al.*, 2018], dentre outros. Estudos relacionando de forma direta a acidificação dos oceanos e a degradação de MPs não foram encontrados. No entanto, estudos realizados com foco na indústria química, trazem atenção à taxa de degradação polimérica possuir influência do pH [Göpferich, 1996], interferindo na reação através da catálise [Kirby, 1972], com a taxa de degradação acelerando à medida que o pH aumenta [Leong *et al.*, 1985] ou diminui [Heller, 1985], conforme o tipo de polímero.

Ao estudar a fotodegradação dos polímeros plásticos, é recomendado trabalhar com itens baseados em diferentes composições poliméricas, uma vez que o tipo de

polímero do qual o material é composto é um fator que influencia o processo de fotodegradação [Weinstein *et al.*, 2016]. Neste estudo, decidiu-se trabalhar com MPs baseados em três diferentes tipos de polímeros: PP, Poliestireno Expandido (EPS) e EVA. Dentre os principais tipos de polímeros sintéticos produzidos e, por consequência, encontrados na água do mar estão o PP e o PS [Andrady, 2011; Rocha-Santos & Duarte, 2015], componentes majoritários da maioria das embalagens [Plastic Europe, 2021], as quais tendem a ser descartadas após um curto período, apresentando elevado potencial de ingressar no ambiente em grandes quantidades [Gewert, 2015]. O poliestireno expandido (EPS), mais conhecido no Brasil pelo nome comercial de Isopor®, é uma derivação do PS [Copobras, 2022], extensamente utilizada na produção de copos térmicos e igualmente constitui uma fração altamente visível dos resíduos persistentes no ambiente oceânico [Andrady, 2015]. Já o EVA é prioritariamente utilizado na indústria calçadista. Apesar de ser um polímero produzido em menores quantidades, é um material que vem sendo aperfeiçoado, tornando-se competitivo em relação a outros tipos de termoplásticos e borrachas [Braskem, 2022], já havendo, inclusive, registro de sua ocorrência em ambiente marinho [Lacerda *et al.*, 2022], possivelmente indicando aumento na sua utilização.

Apesar de considerados importantes problemas ambientais da atualidade, nada se sabe acerca da interação entre a degradação de MPs e o aumento das emissões de CO₂, limitando nossa capacidade em prever as eventuais consequências. Um possível aumento na taxa de fotodegradação de MPs pelo incremento de CO₂ dissolvido na água levará a um problema ambiental ainda maior, relacionado ao aumento da quantidade de MPs e liberação de compostos tóxicos. No entanto, monitorar o intemperismo no ambiente marinho real é praticamente impossível, dada as dificuldades de rastreamento das micropartículas ou de saber a quanto tempo já estão no oceano. Além do mais, as metodologias em campo geralmente são trabalhosas, caras e particularmente demoradas, podendo perdurar por muitos anos. Ao expor os materiais a condições de intempéries artificialmente aceleradas, os processos de degradação dos materiais poliméricos são também acelerados, permitindo uma rápida avaliação das respostas. Assim, este trabalho expôs em laboratório MPs a condições aceleradas de fotodegradação, simulando simultaneamente processos em diferentes estados de acidificação. Apesar de ficar mais distante do ambiente real, a abordagem experimental permite controlar o maior número possível de variáveis, sendo o primeiro passo para entender a interação entre a fotodegradação polimérica e o CO₂ dissolvido no oceano.

1.1. Objetivos

1.1.2. Objetivo Geral

Avaliar a influência da acidificação dos oceanos no processo de fotodegradação de diferentes microplásticos (MPs).

1.1.3. Objetivos específicos

I. Determinar o grau de fotodegradação de MPs (PP, EPS e EVA) em diferentes níveis de CO₂ dissolvido na água;

II. Investigar a influência do tipo de polímero (PP, EPS e EVA) no processo de fotodegradação dos MPs em presença de CO₂ dissolvido na água.

Capítulo II: Material e Métodos

2.1. Materiais poliméricos

Para realização dos testes, foram confeccionados corpos de prova de polipropileno (PP), poliestireno expandido (EPS) e etileno acetato de vinila (EVA) a partir de produtos comercialmente disponíveis na coloração branca que continham essa composição (copos de PP e EPS e folhas de EVA). Os microplásticos (MPs) foram confeccionados em formato circular de 2 mm de diâmetro com o uso de um perfurador manual (**Fig. 3**). Para cada experimento, um grupo de aproximadamente 500 MPs de apenas um tipo de polímero foi usado separadamente.



Figura 3. Microplásticos virgens produzidos manualmente a partir de materiais compostos de polipropileno (PP), poliestireno expandido (EPS) e etileno acetato de vinila (EVA).

2.2. Desenho experimental

Os experimentos foram conduzidos em água marinha artificial produzida a partir da dissolução de sal marinho (Verosal Corais - Veromar®) em água destilada. Para cada 1 L d'água (medido com proveta), 35 g de sal marinho eram pesados e dissolvidos sob agitação. Conforme informações do fabricante, nessas condições, obtêm-se os seguintes parâmetros médios: Na: 10,5 g L⁻¹; Ca: 490 mg L⁻¹; Mg: 1458 mg L⁻¹; K: 466 mg L⁻¹; Sr: 7 mg L⁻¹; B: 5,8 mg L⁻¹; Cloretos: 19 g L⁻¹; Brometos: 70 mg L⁻¹; Sulfatos: 2,9 g L⁻¹; Carbonatos: 128 mg L⁻¹ e elementos-traço. Após a completa dissolução do sal, a salinidade desejada (35) era verificada com o uso de refratômetro portátil (Instrutemp®). A seguir, toda água era filtrada com auxílio de um sistema de bomba a

vácuo, utilizando filtro de acetato de celulose de 47 μm e imediatamente autoclavada em autoclave vertical a fim de evitar qualquer interferência biológica. A água salgada foi preparada pelo menos 24 h antes do início de um experimento para estabilização química.

Cada grupo de 500 MPs foi submerso em um béquer contendo aproximadamente 5 L da água marinha preparada, de forma que se configurou uma concentração ambientalmente realista, ou seja, 100 itens/L [Leslie *et al.*, 2017; Burns *et al.*, 2018]. Cada béquer foi exposto simultaneamente à radiação UV e à injeção de CO_2 . Como o objetivo foi estudar o efeito da diminuição do pH/aumento da $p\text{CO}_2$ na fotodegradação de MPs, cada experimento permaneceu em um pH pré-determinado. Três diferentes valores de pH (em escala total) considerados ecologicamente relevantes, conforme descrito na Introdução, foram escolhidos: 8,1 (representando o pH médio atual dos oceanos), 7,8 e 7,5 (esperados para os anos 2100 e 2300, respectivamente). Desta forma, foram estabelecidos nove tratamentos, identificados pelo tipo de polímero intemperizado seguido do pH em que foi mantido: PP 8,1, PP 7,8, PP 7,5, EPS 8,1, EPS 7,8, EPS 7,5, EVA 8,1, EVA 7,8 e EVA 7.5. Além disso, tratamentos “não tratados” compostos por amostras virgens dos três tipos de MP (*i.e.*, produzidas a partir dos mesmos materiais, mas que não passaram pelos experimentos) também foram estabelecidos, sendo denominados PP V, EPS V e EVA V.

2.3. Fotodegradação dos microplásticos

A fim de simular a exposição à luz do sol, o envelhecimento artificial dos MPs foi conduzido em capela de exaustão provida de aparato específico equipado com lâmpada de mercúrio policromática de 400W, cujo bulbo externo foi removido permitindo a emissão de diferentes radiações espectrais (254, 278, 300, 310, 334, 363, 400, 435, 465, 544, 575, 624, 728 nm). Cada béquer contendo os MPs foi posicionado 23 cm abaixo da lâmpada e exposto à radiação UV por 8 horas após a estabilização da lâmpada (em torno de 15 min). A energia incidente é maior na região logo abaixo do meio da lâmpada e menor nas extremidades. Portanto, o béquer foi mantido constantemente sob agitação em agitador magnético (a 6 rpm) de forma a tornar mais homogênea a exposição dos MPs à radiação UV (**Fig. 4**). Conforme os cálculos descritos no Material Suplementar, essas 8 horas correspondem a aproximadamente 45 dias de exposição ambiental à radiação solar média brasileira (tomando a cidade de São Paulo como referência).



Figura 4. Vista superior do béquer contendo os MPs sob agitação.

Devido ao fato da elevação da temperatura do meio poder acelerar a degradação dos MPs [Lacoste & Carlsson, 1992; Stark & Matuana, 2004], um sistema de bombeamento e refrigeração de água (denominado *chiller*) foi estabelecido de forma que a temperatura da água do experimento se manteve em 25 °C, prevenindo a elevação da temperatura devido ao calor emitido pela lâmpada. O béquer onde de fato ocorria o experimento se encontrava dentro de um aquário de vidro preenchido com água destilada a qual circulava ao redor do béquer (**Fig. 5**). A água era enviada através de uma bomba de sucção ao *chiller*, aonde resfriava e retornava para o aquário mantendo assim a temperatura programada. Como o ozônio é um gás que, assim como a temperatura, também pode atuar na degradação [Sing & Sharma, 2008], o sistema foi mantido em capela com sistema de exaustão ligado durante todo o tempo dos experimentos. Os procedimentos gerais durante o teste de exposição seguiram a norma ASTM G151-10 da *American Society for Testing and Materials*. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Físico-Química Aplicada e Tecnológica (LAFQAT) da Escola de Química e Alimentos (EQA).



Figura 5. Visão geral do experimento.

2.4. Sistema de injeção de CO₂

Concomitante à exposição à radiação UV, cada tratamento foi exposto à injeção de CO₂ de forma a manter-se o meio salino em um valor de pH escolhido (8,1, 7,8 ou 7.5). O controle do pH da água se deu através do sistema de injeção de dióxido de carbono (CO₂) desenvolvido pela empresa brasileira Altamar Sistemas Aquáticos. Trata-se de um sistema automatizado que busca simular em laboratório o processo de acidificação no ambiente marinho causado pela absorção de CO₂ pelos oceanos durante o processo de captura e armazenamento de CO₂ proveniente da atmosfera. O sistema foi acoplado a um cilindro de CO₂ (pureza: 99,99%) e, através de uma bomba submersa no béquer, o gás era injetado na água forçando a queda do pH. Uma vez atingido o pH programado, as válvulas solenoides conectadas ao cilindro se fechavam, interrompendo o fornecimento de gás para a água. Quando o pH se elevava em 0,1 unidade, as válvulas abriam-se novamente para a injeção de CO₂ até que o pH programado fosse alcançado outra vez. O pH dos experimentos foi monitorado constantemente através de sondas de pH conectadas ao sistema e imersas no béquer. Soluções-tampão (Dinâmica®) com

valores de pH iguais a $4,0 \pm 0,02$ e $7,0 \pm 0,02$, ambas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram utilizadas para calibrar o eletrodo de pH antes dos experimentos.

2.5. Parâmetros do Sistema Carbonato

Ao final de cada experimento, uma amostra de água foi coletada para análise da Alcalinidade Total (A_T) e do Carbono Inorgânico Dissolvido (C_T). As coletas foram realizadas em garrafas de vidro âmbar de 250 mL e fixadas imediatamente com 50 μl de solução de cloreto de mercúrio supersaturado (HgCl_2), conforme os procedimentos descritos por DOE [1994] e adaptados por Dickson *et al.* [2007]. As amostras permaneceram no escuro e refrigeradas a 4°C até o momento das análises – realizadas no Laboratório dos Estudos dos Oceanos e Clima da Universidade Federal do Rio Grande (LEOC – FURG). A_T e C_T foram analisados por titulação potenciométrica em cela fechada, segundo o método descrito por Dickson *et al.* [2007]. Uma solução de ácido clorídrico com cloreto de sódio 0,1 M foi utilizada como titulante, sendo o cloreto de sódio necessário pra garantir que a amostra não fosse diluída ou que a força iônica da amostra fosse alterada. Materiais Certificados de Referência (CRMs) foram adquiridos diretamente onde são produzidos, com Andrew Dickson no Instituto de Oceanografia Scripps [Dickson *et al.*, 2003], e utilizados durante as análises das amostras para acessar a precisão do método para A_T e C_T (3,3 e 5,9 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectivamente). Os resultados obtidos desta análise bem como os parâmetros medidos durante os experimentos (i.e, pH, temperatura e salinidade) foram utilizados para estimar os parâmetros do sistema carbonato marinho ($p\text{CO}_2$, C_T , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2) usando o programa $\text{CO}_2\text{Sys v2.1}$, originalmente desenvolvido por Lewis and Wallace [1998] e posteriormente adaptado por Pierrot *et al.* [2006]. Optou-se por utilizar as constantes KHSO_4 e $[\text{B}]_T$ de Dickson [1990] e Uppstrom (1974), respectivamente, e o conjunto de constantes para K1 e K2 proposto por Lueker *et al.* [2000].

2.6. Caracterização estrutural dos microplásticos

Ao término dos experimentos, os MPs foram coados, lavados em água destilada e acondicionados em estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h para secagem e então encaminhados para diferentes análises. Amostras virgens dos três tipos de MP também foram analisadas e igualmente passaram pelo processo de secagem. Os MPs direcionados para a análise FTIR necessitaram ainda permanecer no vácuo em dessecador para retirada de umidade restante.

Assim, visando avaliar as taxas de degradação, foram realizadas as seguintes análises:

2.6.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier permite avaliar a degradação de polímeros através da identificação de espécies químicas que são produtos de reações típicas do processo de degradação por radiação UV. Essas espécies podem ser identificadas pela observação das suas bandas características de absorção na região do infravermelho e pela comparação da intensidade relativa entre elas. Através dessa técnica, a fotodegradação dos polímeros pode ser estudada pela obtenção do índice de carbonila (I_{CO}) e/ou do índice hidroxila (I_{OH}) através da comparação entre as razões das bandas de absorção associadas a modos vibracionais de grupos funcionais carbonila e/ou hidroxila (respectivamente) com a banda de referência do polímero em questão.

As análises de FTIR foram realizadas na UFRGS. Três partículas de cada um dos tipos de polímero virgens e intemperizados em diferentes valores de pH (ou seja, 8,1, 7,8 e 7,5) foram aleatoriamente escolhidas e submetidas à leitura em espectrofotômetro. Os espectros no FTIR foram obtidos em um espectrômetro Alpha P da Bruker em modo ATR (Reflectância Total Atenuada) utilizando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram registrados em modo de Transmitância (%), utilizando 24 varreduras a uma resolução espectral de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} . De forma geral, os espectros amostrais apresentaram-se ruidosos nos comprimentos de onda mais baixos. Assim, os dados abaixo de 800 cm^{-1} foram cortados da análise e então normalizados, sendo o valor mínimo de cada espectro atribuído a zero e o valor máximo de absorção atribuído a 1 [Workman and Springsteen, 1998]. Dessa forma, foi possível uma melhor comparação entre os espectros.

Neste estudo, as modificações químicas dos MPs degradados foram caracterizadas pela análise visual dos espectros e pelo estudo da variação do Índice Carbonila (I_{CO}) e do Índice Hidroxila (I_{OH}). Os I_{CO} e I_{OH} foram determinados calculando-se a razão entre a área da banda da carbonila ou da banda hidroxila (numerador) e a área do pico de referência (denominador). Os picos de referência dos polímeros podem variar de um estudo para outro [e.g., Livanova & Zaikov, 1992; Rabello & White, 1997; Rajakumar *et al.*, 2009], mas devem sempre estar numa banda que varie pouco com a degradação [Gadioli *et al.*, 2014]. Antes do cálculo dos índices,

a linha de base de cada região de integração foi subtraída. Na **Tabela 1** são dados os valores precisos da região selecionada para a integração dos picos bem como os valores tomados para a extração da linha de base. Todas as análises referentes ao FTIR foram executadas com o programa OriginLab versão 9.5.1.

Tabela 1. Números de onda tomados para delimitar a área de integração e a referida linha de base na espectroscopia FTIR.

	Polipropileno	Poliestireno Expandido	Etileno Acetato de Vinila
Pico de referência	1426 – 1477 ^(W)	1425 – 1463 ^(X)	2818 – 2867 ^(Y)
Linha de base	1409 – 1493	1404 – 1472	2656 – 2985
Carbonila	1681 – 1749 ^(W)	1638 – 1698 ^(X)	1681 – 1749 ^(Y)
Linha de base	1630 – 1800	1630 – 1800	1630 – 1800
Hidroxila	3138 – 3570 ^(Z)	3138 – 3570 ^(Z)	3138 – 3570 ^(Z)
Linha de base	3100 – 3600	3100 – 3600	3100 – 3600

^(W) Zbyszewski & Corcoran, 2011

^(X) Ding *et al.*, 2020

^(Y) Shi *et al.*, 2009

^(Z) Pavia *et al.*, 2008

2.6.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A medida da variação da massa molar de um polímero é uma indicação direta da ocorrência de quebra de ligações na sua cadeia principal. O método mais sensível para determinar a distribuição de massa molar de um polímero é a cromatografia de permeação em gel (GPC), também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC – do inglês “*Size Exclusion Chromatography*”). A técnica de GPC utiliza a separação baseada no tamanho molecular dos componentes da amostra [Shimadzu, 2022].

A fim de quantificar mudanças na massa molecular dos polímeros, foram retiradas três alíquotas de 10 mg das amostras de cada tratamento bem como dos MPs virgens para a análise GPC. Cada alíquota foi dissolvida em *vial* transparente com 1,5 mL de tetraidrofurano (THF) grau HPLC (Êxodo Científica), e permaneceu por 3 horas em banho ultrassônico a 60 °C. No entanto, devido à baixa solubilidade do PP e EVA, os *vials* contendo as amostras dos referidos polímeros permaneceram por outras 3 horas no ultrassom. Ainda assim, as amostras não foram completamente dissolvidas sendo, portanto, apenas uma alíquota do sobrenadante retirada para a análise.

As análises de GPC foram realizadas no LAFQT, utilizando cromatógrafo LC-20AD Prominence (Shimadzu, Japão), equipado com uma coluna Shim-pack GPC-80M (300 mm x 8 mm, limite de exclusão MW para PS de 2×10^7) e acoplado a um Detector UV/Vis 254 nm (SPD-20A). As amostras foram dissolvidas na fase móvel e 500 μ L de soluções de amostra foram injetados e eluídos em THF-HPLC usando uma taxa de fluxo de 1 mL/min a 50 °C. Uma curva de calibração universal, obtida com padrões de poliestireno (Sigma Aldrich, MW) na faixa de 13.000 - 600.000 KDa, foi utilizada para calcular a distribuição da massa molar das amostras. O software LabSolutions versão 5.73 foi usado para os cálculos.

2.6.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O grau de cristalinidade é uma importante propriedade dos materiais poliméricos considerada no estudo da sua degradação. Os polímeros não formam sólidos totalmente cristalinos ou amorfos, eles formam sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. A relação estequiométrica entre elas é chamada de grau de cristalinidade, que é expresso em porcentagem [de Paoli, 2009]. A calorimetria diferencial exploratória (DSC - do inglês "*Differential Scanning Calorimetry*") é uma técnica termoanalítica que permite caracterizar as fases de transição do polímero, através da medida do fluxo de calor versus temperatura na amostra. Fornece tanto a temperatura em que ocorre a transição como o grau de cristalinidade [ter Halle, 2017]. Para estimar as alterações na cristalinidade dos polímeros através da técnica de DSC, foram pesadas três alíquotas de 10 mg das amostras de cada tratamento assim como 3 alíquotas de 10 mg dos MPs virgens de cada tipo de polímero. As caracterizações térmicas foram executadas no Centro Integrado de Análises (CIA) da FURG, com equipamento de Calorímetro de Varredura Diferencial DSC-60, equipado com sensor FRS5. As amostras foram pesadas (cerca de 5 mg) e seladas em recipientes de alumínio de 100 μ L ("panela"). Eles foram aquecidos de 25 °C a 300 °C a 10 °C/min com uma "panela" de alumínio vazia como referência. Nitrogênio (N₂) seco com uma taxa de fluxo ajustada em 20 mL min⁻¹ foi usado como gás de purga. A partir dos termogramas obtidos, o ponto de fusão considerado correspondeu às primeiras etapas de aquecimento, que dão uma assinatura térmica da amostra. O pico de fusão foi medido integrando a área da curva usando uma linha de base sigmoideal e o ponto de fusão foi tomado do topo do pico da curva de DSC. A cristalinidade das amostras foi calculada a partir do primeiro evento térmico, utilizando a expressão (Eq. 2):

$$\%Cristalinidade = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{ref}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão por unidade de massa da amostra e ΔH_m^{ref} é o valor teórico da entalpia de fusão por unidade de massa de um polímero 100% cristalino. O ΔH_m^{ref} para PP e EVA foram, respectivamente, 209 J/g [Canevarolo, 2002] e 293 J/g [Valentim *et al.*, 2014]. Segundo Borelly (2002), o EPS é um polímero 100% amorfo, tanto que não é possível verificar um pico de fusão. Então, neste estudo, não há resultados para a cristalinidade deste polímero. Todas as análises DSC foram realizadas no software OriginLab versão 9.5.1.

2.6.4. Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Para observar as texturas superficiais das amostras, três itens de cada tipo de MP virgem e três partículas de cada tratamento foram aleatoriamente selecionadas e examinadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6610LV) a uma voltagem de aceleração de 15kV em alto vácuo. Antes da análise, todas as partículas tiveram sua superfície recoberta com uma fina camada de ouro. Para compor as imagens de cada amostra, foi obtida uma imagem em resolução de 30x e três imagens em 1000x, dado que a superfície dos MPs é heterogênea.

2.7.. Análises Estatísticas

Para análise dos dados, foi considerada a média das três leituras quantitativas de cada tratamento. A normalidade dos dados foi verificada através do Teste de Shapiro-Wilk. Quando necessário, os dados foram convertidos através da Transformação de Box-Cox. Foi realizada a Análise de Variância Ortogonal sem interação, seguida do Teste post-hoc de Tukey para verificar as possíveis diferenças entre os tratamentos. A ausência de interação entre as variáveis categóricas foi verificada através do Teste de não aditividade de Tukey. O nível de significância adotado foi de 95% ($\alpha = 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas no software R v. 3.5.1 (R Core Team, 2018).

Capítulo III. Artigo Científico

Para 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 de 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 Caroline Carneiro Balbela, Sanye Soroldoni, Andreia Neves Fernandes, Felipe Kessler e Grasiela Lopes Leães Pinho é intitulado “**Could a future ocean acidification scenario influence the photodegradation of microplastics?**” e será submetido no periódico “*Journal of Hazardous Materials Advances*”.

Could a future ocean acidification scenario influence the photodegradation of microplastics?

Caroline Carneiro Balbela^{a,*}, Sanye Soroldoni^a, Felipe Kessler^b, Andreia Neves

Fernandes^c, Grasiela Lopes Leães Pinho^a

^aLaboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática – Instituto de Oceanografia - Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Caixa Postal 474, CEP: 96203-900 – Rio Grande, RS, Brazil.

^bLaboratório de Pesquisa de Físico-Química Aplicada e Tecnológica – Escola de Química e Alimentos - Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Caixa Postal 474, CEP: 96203-900 – Rio Grande, RS, Brazil.

^cLaboratório de Processos Ambientais e Contaminantes Emergentes – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Caixa Postal 15003, CEP: 91501-970 – Porto Alegre, RS, Brazil.

***Corresponding author:**

Caroline Carneiro Balbela

Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática – Instituto de Oceanografia da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Caixa Postal, 474, CEP: 96203-900 – Rio Grande, RS, Brazil. E-mail: caroline.balbela@furg.br

Highlights:

Microplastic photodegradation was affected by pH condition in artificial seawater.

Photo-oxidation in PP and EVA microplastics increased with CO₂ injection.

PP microplastics showed higher crystallinity when lower pH condition was applied.

1. Introduction

Over the last few decades, concern has emerged about contamination by microplastics (MPs), which are polymeric particles often defined as a fraction smaller than 5 mm (Arthur et al., 2009). The damage caused due to their ingestion by marine biota is well documented, mainly regarding the adsorption and subsequent release of toxic compounds (Bakir et al., 2014; Teuten et al., 2009; Teuten et al., 2007; Derraik, 2002). The even more significant concern lies with weathered MPs, which have a greater capacity to sorb contaminants (Wang et al., 2018; Nakashima et al., 2016; Turner and Holmes, 2015; Holmes et al., 2014; Cole et al., 2009), thus enhancing their role as vectors for chemicals from the environment to the organisms upon ingestion (Tanaka et al., 2013; Yamashita et al., 2011). As they age in the marine environment, MPs may not only leach out potentially toxic compounds such as persistent organic pollutants or additives incorporated in their production process but also chemicals that are produced by the degradation of the plastic polymer itself (Gewert et al., 2018). Consequently, studies regarding plastic degradation in the environment are necessary, not just because weathering of plastics eventually leads to fragmentation and the creation of secondary MPs (Andrady, 2017).

In the marine environment, photodegradation (*i.e.*, degradation induced by ultraviolet radiation) is the primary degradation mechanism that is subjected to buoyant plastics (Andrady, 2015). The polymeric chains of plastics absorb the high-energy wavelengths of the ultraviolet (UV) light spectrum, leading to the breaking of chemical bonds and the consequent generation of free radicals (Gewert et al., 2015; Moore, 2008). In the presence of oxygen, the free radicals along the polymeric chains react and form new oxygen-rich functional groups (Sing & Sharma, 2008). As degradation continues (if oxygen is available to the system), complex reactions lead to auto-

oxidation of the polymer matrix. Finally, random chain scission or cross-linking takes place, changing the molar mass of the polymer (Gardette et al., 2013; Yang et al., 2006). In this way, solar radiation induces changes in the chemical structure of the plastic, making it brittle and available for further fragmentation (Gewert et al., 2015). However, the degradation of plastics does not occur only by exposure to UV light. In the diverse marine habitats, plastics are exposed to different environmental conditions that either accelerate or decelerate their degradation (Andrady, 2015). Since the oceanic environment undergoes constant chemical changes, other variables must be considered when studying MPs' degradation processes, such as salinity and turbulence (Jahnke et al., 2017; Surhoff and Scholz-Böttcher, 2016). In addition to these variables, it is crucial to consider ocean acidification (OA), which is among the main chemical changes occurring in the marine environment derived from anthropogenic emissions of gases such as carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere. Therefore, knowing their relationship and impact on MPs' contamination is essential to assess possible effects that are still undiscovered.

An increase in the partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) in the atmosphere since the Industrial Revolution has driven additional CO₂ into marine waters as approximately 30% of the CO₂ released by human activities is absorbed by the oceans (Sabine et al., 2004). Recently, atmospheric CO₂ concentrations have ranged above 400 ppm, as recorded by the Mauna Loa observatory in Hawaii. This increment leads to substantial shifts in the chemical equilibrium of the marine carbonate system (Zeebe and Wolf-Gladow, 2001; Millero, 2007). In summary, as CO₂ dissolves, it reacts with water, triggering a series of acid-base reactions that lead to an increase in bicarbonate (HCO₃⁻) and hydrogen (H⁺) ion concentrations, while lowering carbonate (CO₃²⁻) ion concentration and pH, thus lowering the natural buffering mechanisms of the oceans

(Gattuso and Hansson, 2011; Perreti et al., 2018). The addition of CO₂ to seawater reduces ocean pH, and the resulting shifts in carbonate speciation are known as OA (Doney et al., 2009). In the pre-industrial period, the average pH of the oceans varied from approximately 8.2 to 8.1 (Caldeira and Wickett, 2003) and is predicted to reach 7.8 by 2100 (Gattuso and Lavigne 2009) and 7.5 in 2300 (Zeebe et al., 2008), if CO₂ emissions continue to rise. In this changing scenario, many studies on the impacts of pH variation have been carried out, such as reducing calcification and growth rates in some species (Feely et al., 2010) and the acidification status of several regions (Orselli et al., 2018). Studies directly relating to OA and MP degradation were not found in the literature. However, in the chemical industry, it is known that the polymer degradation rate strongly depends on pH (Göpferich, 1996), interfering with the reaction through catalysis (Kirby, 1972). The degradation rate accelerates as the pH increases (Leong et al., 1985) or decreases (Heller, 1985), depending on the type of polymer. When considering the degradation of plastic polymers, it is helpful to work with items based on different polymeric compositions since the variety of polymers influences degradation processes (Booth et al., 2017).

Despite considering critical environmental issues, nothing is yet known about the interaction between MPs' photodegradation and the increase in CO₂ emissions, which is limiting our ability to predict possible consequences. The degradation process must be understood in its many facets to detect and investigate the potential environmental risks. Thus, the current study aims to evaluate the influence of the decrease in pH (resulting from CO₂ enrichment) on the photodegradation of distinct MPs, simulating the process occurring in different OA states.

2. Material and methods

2.1. Experimental settings

MP samples based on polypropylene (PP), expanded polystyrene (EPS), and ethylene-vinyl acetate (EVA) were obtained from three commercially available products commonly used (*i.e.*, PP and EPS cups, and EVA sheets). MPs with a 2 mm diameter were handmade using a puncher. To conduct the experiment, artificial seawater was prepared by mixing marine salt (Veromar, Brazil) in distilled water to establish a salinity of 35 ‰ (the chemical composition of artificial seawater is listed in **Table S1**). The solution went through a filtration system equipped with a vacuum pump using a 47 µm filter and was immediately sterilized in a vertical autoclave (Primatec, Brazil) to remove any biological influence. For chemical stabilization, saltwater was prepared at least 24 hours before starting an experiment.

For each individual experiment, a group of approximately 500 MPs composed of just one type of polymer was submerged in a beaker containing 5 L of the prepared sterile saltwater, featuring an environmentally realistic concentration, *i.e.*, 100 items per liter (Leslie et al., 2017; Burns and Boxall, 2018). Each beaker was simultaneously exposed to UV radiation and CO₂ injections. Since we aimed to study the effect of decreased pH and increased *p*CO₂ on MP photodegradation, each experiment remained at the predetermined pHs. Three different pH values were chosen for the treatments, *i.e.*, 8.1, 7.8, and 7.5. In this way, 9 treatments were established, identified by the polymeric composition of weathered MP followed by the pH of the solution, and named correspondingly as PP 8.1, PP 7.8, PP 7.5, EPS 8.1, EPS 7.8, EPS 7.5, EVA 8.1, EVA 7.8, and EVA 7.5.

2.1.1. Weathering process

The accelerated weathering of MPs was performed with a medium pressure mercury lamp (400 W) under different emission radiations (254, 278, 300, 310, 334, 363, 400, 435, 465, 544, 575, 624, and 728 nm). The distance between the water surface

and the lamp was kept constant at 23 cm. The total UV dose (3.67×10^{17} photons min^{-1} cm^{-2}) was calculated using actinometric analysis according to the procedure presented by Hatchard and Parker (1956). The degradation tests were carried out for 8 hours with agitation at 6 rpm and a controlled temperature of 25 °C. As described in the Supplementary Information, it corresponds to approximately 45 days of environmental exposure to the average Brazilian solar irradiation (taking the city of São Paulo as a reference) (**Table S2**). Since ozone gas can act on degradation, the entire system was kept in a chapel with an exhaust system. The salinity measured at the end of the tests showed no change, indicating no significant evaporation during the experiments. General procedures during the exposition test followed ASTM G151-10.

2.1.2. CO₂ injection system

Concomitant to photodegradation, each treatment was kept at a constant pH, controlled through an automated CO₂ injection system (Altamar Aquatic Systems, Brazil). Since Passarelli et al. (2018) stated, the CO₂ injection system seeks to provide a laboratory-based simulation of the acidification process in the marine environment due to leaks of CO₂ during its capture and storage process. The system was coupled to a CO₂ cylinder, which supplied the gas through a pump submerged in the beaker, forcing the pH to drop until the desired pH was achieved. Once the programmed pH was reached, solenoid valves connected to the cylinder were closed, interrupting the gas supply to the water. When pH increased, the valves opened again until the desired pH was reached. The pH of the experiment was monitored through pH probes immersed in the beaker and connected to the system.

2.2. Water chemical analyses

At the end of the experiments, a water sample was collected for total alkalinity (A_T) measurements. The collection was carried out in a 250 mL amber glass bottle and

poisoned with 50 μL of supersaturated mercury chloride (HgCl_2) solution, following the procedure described by DOE (1994) and Dickson et al. (2007). To prevent evaporation, the samples were refrigerated at 4 $^\circ\text{C}$ in the dark until analyzed. The A_T was analyzed through potentiometric titration in a closed cell (DOE, 1994; Dickson et al., 2007). As a titrant, hydrochloric acid in a sodium chloride background was used, to ensure that the samples would not be diluted, or their ionic strength altered. Certified reference material from the Scripps Institution of Oceanography (Dickson et al., 2003) was used during the analysis to maintain a controlled quality. The measured pH, A_T , temperature, and salinity of each sample were used to estimate the parameters of the seawater carbonate system using the CO_2Sys program v2.1 (Lewis and Wallace, 1998; Pierrot et al., 2006). It was chosen to use the KHSO_4 and $[\text{B}]_T$ constants of Dickson (1990) and Uppstrom (1974), respectively, and the set of constants for K_1 and K_2 proposed by Lueker et al. (2000).

2.3. *Microplastic characterization*

Degraded MPs were strained at the end of the experiment, rinsed with distilled water, and, together with virgin MPs (*i.e.*, manufactured from the same materials but not exposed to degradation experiments), were separately dried in an oven at 40 $^\circ\text{C}$, and then characterized.

2.3.1. *Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)*

For FTIR analyses, 3 items of each type of virgin and weathered MP were randomly selected. The infrared spectrum was acquired using an Alpha P Fourier-Transform Infrared Spectrometer (Bruker, Germany) equipped with an attenuated total reflectance (ATR). All spectra were recorded in transmission mode using 24 scans at a spectral resolution of 4 cm^{-1} ranging from 4000 to 500 cm^{-1} . The sample spectra were corrected by normalizing to a minimum of zero and the maximum absorption value of

each spectrum (Workman and Springsteen, 1998). Chemical modification of the weathered MPs was characterized by visual analysis of the spectra and studying the carbonyl index (I_{CO}) and hydroxyl index (I_{OH}) variations. The I_{CO} and I_{OH} were determined by calculating the ratio between the carbonyl or hydroxyl band (numerator) and the reference peak (denominator) area for each type of polymer. The reference peak may vary from one study to another (*e.g.*, Livanova and Zaikov, 1992; Rabello and White, 1997; Rajakumar et al., 2009), but it is always in a band that does not undergo significant variations during degradation (Gadioli et al., 2014). Before calculating indexes, the baseline of each integration region was subtracted. Wavenumbers selected to integrate peaks and values taken precisely for their baselines are given in **Table 1**. All FTIR analyses were carried out on OriginLab software version 9.5.1.

Table 1. Wavenumbers used to measure weathering in FTIR spectroscopy.

	Polypropylene	Expanded polystyrene	Ethylene-vinyl acetate
Reference peak	1426–1477 ^(W)	1425–1463 ^(X)	2818–2867 ^(Y)
Baseline	1409–1493	1404–1472	2656–2985
Carbonyl bond	1681–1749 ^(W)	1638–1698 ^(X)	1681–1749 ^(Y)
Baseline	1630–1800	1630–1800	1630–1800
Hydroxyl bond	3138–3570 ^(Z)	3138–3570 ^(Z)	3138–3570 ^(Z)
Baseline	3100–3600	3100–3600	3100–3600

^(W) Zbyszewski and Corcoran, 2011

^(X) Ding et al., 2020

^(Y) Shi et al., 2009

^(Z) Pavia et al., 2008

2.3.2. Gel Permeation Chromatography (GPC)

To quantify changes in molecular weight of polymers, 3 aliquots of 10 mg of each MP (virgin and weathered) were weighed in vial flasks and 1.5 mL of HPLC grade tetrahydrofuran (THF) was added. The extraction was performed in an ultrasonic bath (Ultronique, Brazil) at 60 °C for 3 h for EPS, and 6 h for PP and EVA-based MPs due

to the low solubility of the latter. The samples did not dissolve completely, but an aliquot of the supernatant liquid was withdrawn anyway. GPC analyses were performed using an LC-20AD Prominence chromatograph (Shimadzu, Japan), equipped with a Shim-pack GPC-80M column (300 mm x 8 mm, MW exclusion limit for PS of 2×10^7) and coupled to a UV/Vis 254 nm Detector (SPD-20A). Samples were diluted in the mobile phase, and 500 μL of sample solutions were injected and eluted in THF at a flow rate of 1 mL min^{-1} at $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A calibration curve obtained with polystyrene standards in the range of 13000–600000 KDa, was used to calculate the molar mass distribution of the samples. For the calculations, LabSolutions software version 5.73 was used.

2.3.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

To verify changes in the crystallinity of MPs, 3 aliquots of the samples (virgin and degraded) were analyzed by the DSC technique. Thermal analyses were performed with DSC-60 DSC equipment (Shimadzu, Japan). Samples were weighed (approximately 5 mg) and sealed in 100 μL aluminum pans. They were then heated at $25\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ with an empty aluminum pan as the reference. Dry nitrogen with a flow rate set at 20 mL min^{-1} was used as the purge gas. From the thermograms obtained, the melting point considered corresponded to the first heating experiments, which gave a signature of the thermal history of the sample. The melting peak was measured by integrating the area under the DSC curve using a sigmoidal baseline, and the melting point was obtained from the top of the melting peak on the curve. The crystallinity of samples was calculated on the first heating step using the following expression:

$$\%Crystallinity = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{ref}} \times 100$$

where ΔH_m is the melting enthalpy per unit mass of the sample, and $\Delta H_{m \text{ ref}}$ is the theoretical value of the melting enthalpy per unit mass of a 100 % crystalline polymer.

The $\Delta H_{m \text{ ref}}$ for PP and EVA was 209 J/g (Canevarolo, 2002) and 293 J/g (Valentim et al., 2014), respectively. EPS is a 100% amorphous polymer (Andrady, 2017), so it is impossible to verify a defined melting peak. Therefore, in this study, there were no results for the crystallinity of EPS polymer. All DSC analyses were carried out on OriginLab software version 9.5.1.

2.3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

To observe changes on the surfaces of MP, samples (virgin and degraded) were randomly selected and examined by SEM on a JEOL JSM-6610LV microscope with an electron accelerating voltage of 15 kV in high vacuum mode. To prevent surface charging, samples were coated with a light coating of conductive gold before analysis. Three images at 1000× resolution for each particle were obtained at different surface sites.

2.4. Statistical analyses

For data analysis, the average of the three quantitative readings of each treatment was considered. Data normality was verified using the Shapiro-Wilk test. When necessary, data were converted using the Box-Cox Transformation. Orthogonal Analysis of Variance without interaction was performed, followed by Tukey's post-hoc test to verify possible differences between treatments. The absence of interaction between the categorical variables was verified using the Tukey non-additivity test. The significance level adopted was 95% ($\alpha = 0.05$). Statistical analyzes were performed using the software R v. 3.5.1 (R Core Team, 2018).

3. Results

3.1. Carbonate system parameters

The values for the carbonate system speciation are presented in **Table 2**. An average total dissolved inorganic carbon (C_T) difference of $\pm 2.88 \mu\text{mol kg}^{-1}$ was obtained between the values using the constants of Lueker et al. (2000) and those using the constants of Millero (2006), indicating no significant changes between their applications. As expected, A_T and carbonate speciation varied substantially between treatments, with C_T and $p\text{CO}_2$ being higher as pH was reduced.

Table 2. Carbonate system speciation in the different pH treatments. Calculated parameters were estimated from A_T and pH values using CO₂Sys software.

Measured Parameters*		Calculated Parameters*				
Sample	A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$p\text{CO}_2$ (μatm)	C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	HCO_3^- ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	CO_3^{2-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	CO_2 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
PP 8.1	2768	413	2388	2091	284	11.6
PP 7.8	2845	965	2644	2450	167	27.3
PP 7.5	2988	2174	2922	2766	94	61.5
EPS 8.1	2729	407	2352	2060	280	11.5
EPS 7.8	2682	909	2489	2306	157	25.7
EPS 7.5	2761	2007	2698	2554	87	56.8
EVA 8.1	2828	422	2441	2138	291	11.9
EVA 7.8	2843	964	2642	2448	167	27.2
EVA 7.5	2913	2119	2848	2696	92	59.9

* A_T = total alkalinity; $p\text{CO}_2$ = partial pressure of CO_2 ; C_T = total dissolved inorganic carbon; HCO_3^- = bicarbonate ion concentration; CO_3^{2-} = carbonate ion concentration, and CO_2 = carbon dioxide concentration.

3.2. Characterization of microplastic samples

The numerical average results of MP degradation analysis are presented in

Table 3. Data are expressed as the mean of the three analytical readings.

Table 3. Average results of microplastics degradation analysis.

Treatment	**I_{CO}	**I_{OH}	**M_n (g mol ⁻¹) x 10 ³	**M_w (g mol ⁻¹) x 10 ³	**CF (%)	Melting point (°C)
PP	0.045 ^a	0.228 ^a	19.5 ^{aA}	27.8 ^{aA}	32.5 ^{aA}	170 ^{aA}
PP 8.1	0.182 ^a	1.681 ^a	25.9 ^{aA}	29.6 ^{aA}	30.9 ^{aA}	170 ^{aA}
PP 7.8	0.197 ^a	1.421 ^a	27.3 ^{aA}	37.2 ^{aA}	30.1 ^{aA}	167 ^{aA}
PP 7.5	0.366 ^a	1.311 ^a	30.5 ^{aA}	37.9 ^{aA}	40.0 ^{aA}	168 ^{aA}
EPS	0.05 ^a	0.448 ^a	101.6 ^{aB}	271.7 ^{aB}	**NC	**NC
EPS 8.1	0.062 ^a	0.498 ^a	97.8 ^{aB}	269.8 ^{aB}	**NC	**NC
EPS 7.8	0.1 ^a	0.675 ^a	94.8 ^{aB}	243.3 ^{aB}	**NC	**NC
EPS 7.5	0.066 ^a	0.692 ^a	99.0 ^{aB}	263.4 ^{aB}	**NC	**NC
EVA	0.047 ^a	0.292 ^a	20.0 ^{aA}	26.7 ^{aA}	3.8 ^{aB}	112 ^{aA}
EVA 8.1	0.066 ^a	0.526 ^a	33.6 ^{aA}	48.6 ^{aA}	5.4 ^{aB}	112 ^{aA}
EVA 7.8	0.083 ^a	0.507 ^a	30.7 ^{aA}	37.0 ^{aA}	7.3 ^{aB}	111 ^{aA}
EVA 7.5	0.175 ^a	0.406 ^a	22.5 ^{aA}	29.8 ^{aA}	9.6 ^{aB}	112 ^{aA}

**I_{CO} = carbonyl index; I_{OH} = hydroxyl index; M_n = number average molecular weight; M_w = weight average molecular weight; CF = crystalline fraction; NC = not calculated (due to polymer characteristic). *Same letters represent the absence of a statistically significant difference (p > 0.05), and the upper case and lower case letters denote comparisons between the polymers and the treatments, respectively.

3.2.1. Fourier Transform Infrared (FTIR)

A representative spectrum from each treatment was selected to compose the comparative graphs among the resulting spectra. **Figure 1** shows the normalized FTIR of virgin and weathered PP-based MPs, highlighting the hydroxyl and carbonyl groups' regions (**Figure 1i** and **Figure 1ii**, respectively). New bands appear at approximately 3300–3400 cm⁻¹ (hydroxyl) and 1715 cm⁻¹ (carbonyl groups) in the spectrum of all PP-based MPs exposed to UV radiation. The increase in signal in the carbonyl region is

clearly seen, as the pH of the treatment decreases (**Figure 1ii**). Regarding EPS-based MPs (**Figure 2**), the signal in the carbonyl region (**Figure 2iv**), centered at approximately 1660 cm^{-1} , was higher in EPS 7.8, while in the hydroxyl region (**Fig. 2iii**) the signal increased as the exposure to pH lowered. In the normalized spectra of the EVA-based MPs (**Figure 3**), the increase in the height of the signal in the carbonyl region for EVA 7.5 stands out (**Figure 3vi**). In contrast, in **Figure 3v** it is possible to observe the decrease in band intensity in the hydroxyl region with decreasing pH.

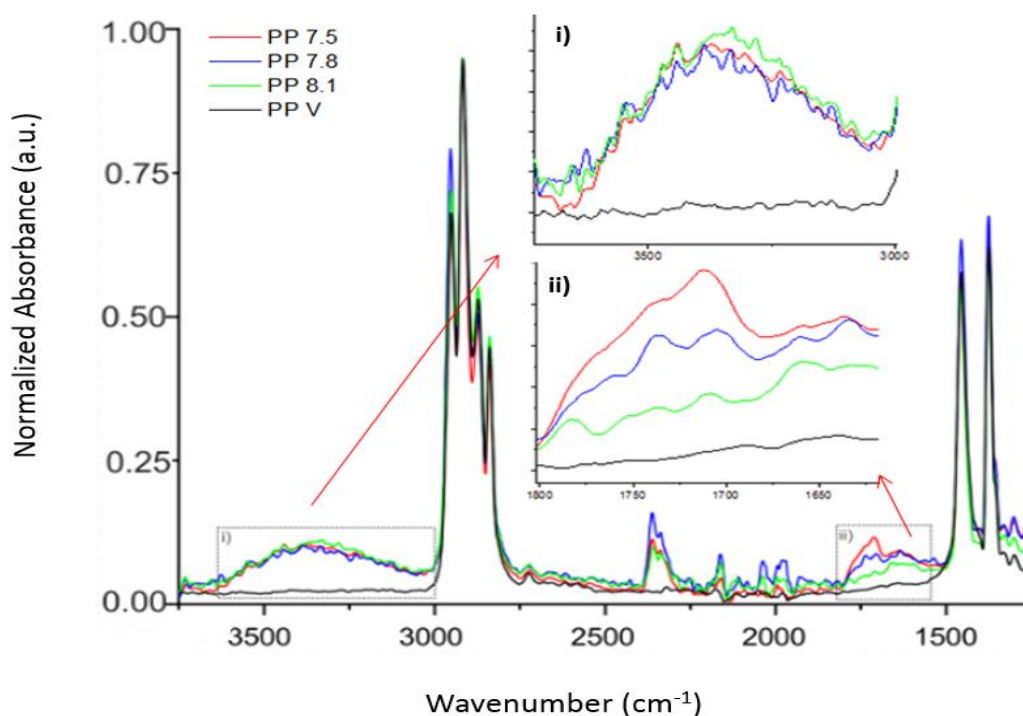


Figure 1. FTIR spectra of virgin and weathered PP-based MPs (exposed to UV radiation) in three different pH values (i.e., 8.1, 7.8 and 7.5; (i) zoom on the hydroxyl area (centered approximately at $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) (ii) zoom on the carbonyl area (centered approximately at 1715 cm^{-1}).

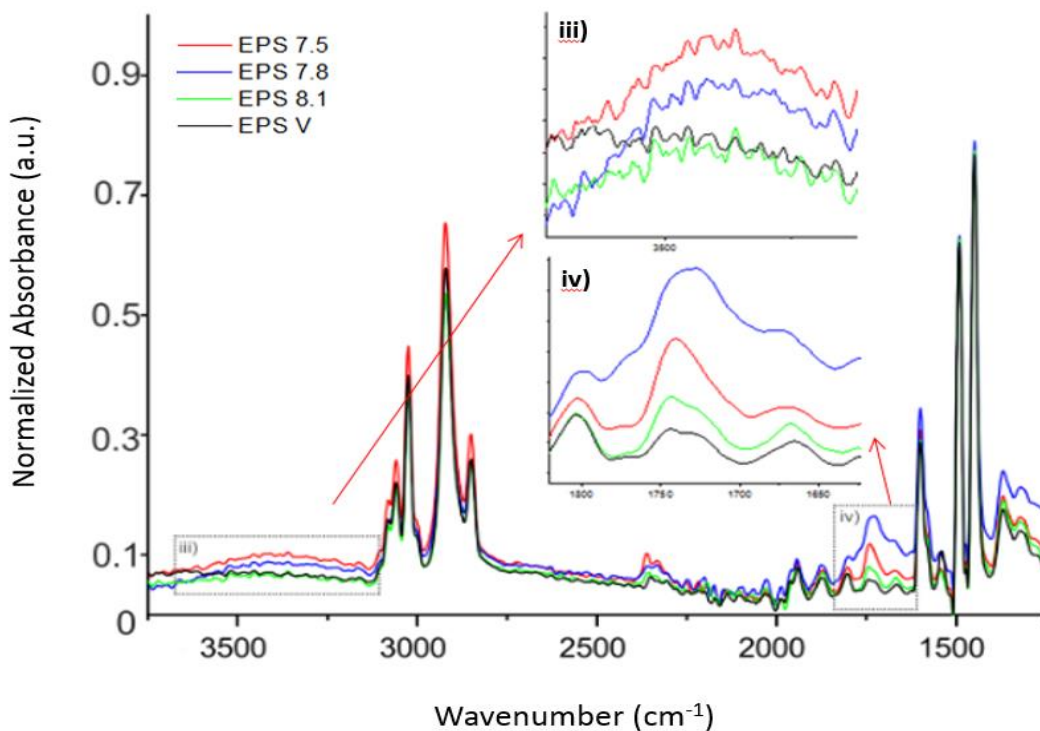


Figure 2. FTIR spectra of virgin and weathered EPS-based MPs (exposed to UV radiation) in three different pH values (i.e. 8.1, 7.8 and 7.5; (iii) zoom on the hydroxyl area (centered approximately at 3300-3400 cm⁻¹); (iv) zoom on the carbonyl area (centered at 1666 cm⁻¹).

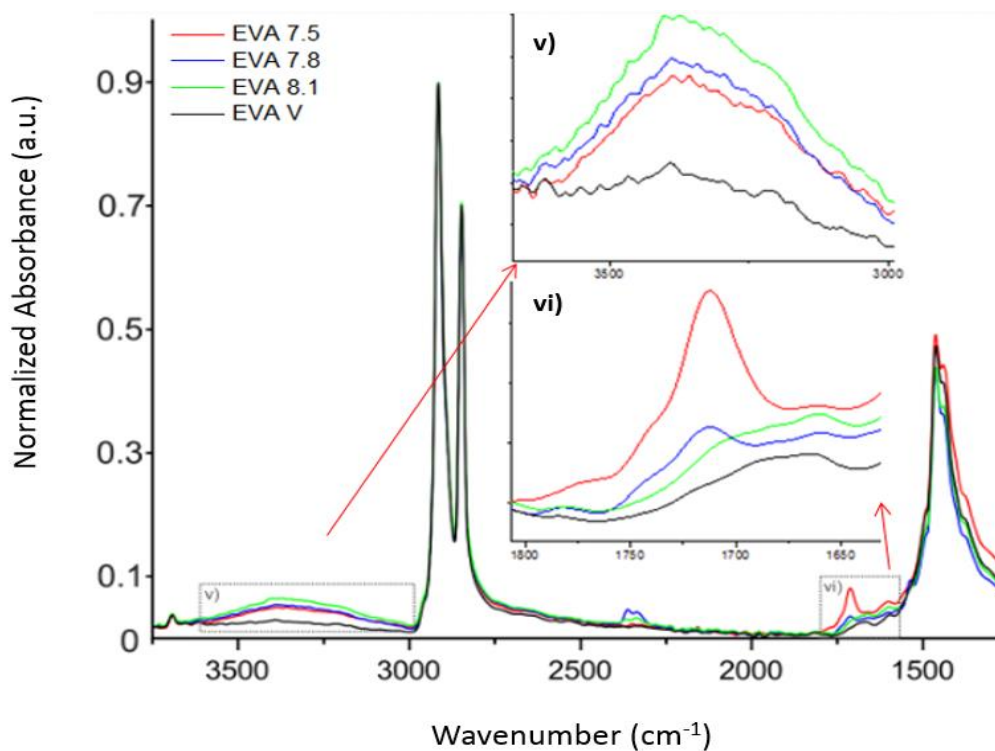


Figure 3. FTIR spectra of virgin and weathered EVA-based MPs (exposed to UV radiation) in three different pH values (i.e. 8.1, 7.8 and 7.5; (v) zoom on the hydroxyl area (centered approximately at 3300-3400 cm⁻¹); (vi) zoom on the carbonyl area (centered approximately at 1715 cm⁻¹).

The oxidation level of the weathered MPs was characterized by FTIR spectroscopy through the study of the variation of different indexes, namely carbonyl index (I_{CO}) for the formation of C=O bands and hydroxyl index (I_{OH}) for O-H bands. **Figure 4** and **Figure 5** illustrate the evolution of average I_{OH} and I_{CO} , respectively. It can be seen that, independently of the condition, all indexes changed after weathering indicating a strong chemical modification of the microplastics. The I_{CO} was higher in PP-based MPs, which were photodegraded at pH 7.5 than in those weathered at pH 7.8 or 8.1. In the same way, the I_{CO} of EVA-based MPs was higher in the EVA 7.5 samples compared to EVA 7.8 or EVA 8.1. The same trend was not observed in EPS. However, as can be seen in **Table 3**, there was no statistically significant difference at the level adopted ($\alpha = 0.05$) between samples from any treatment, not even comparing the types of polymer. The average I_{OH} also did not present statistically significant differences ($p > 0.05$) between the weathered samples of any type of MPs.

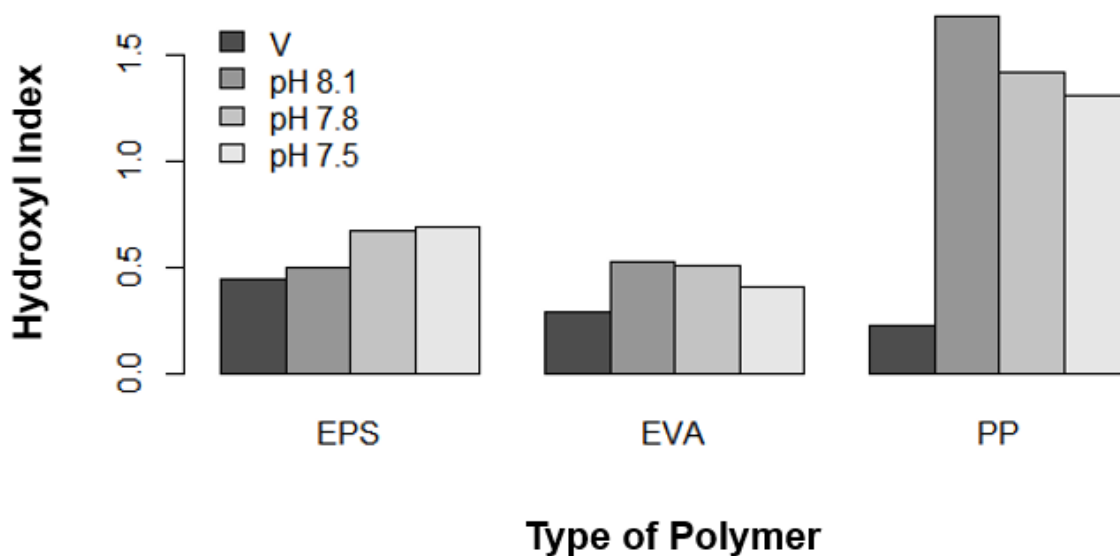


Figure 4. Evolution of Hydroxyl indexes from virgin and weathered MPs.

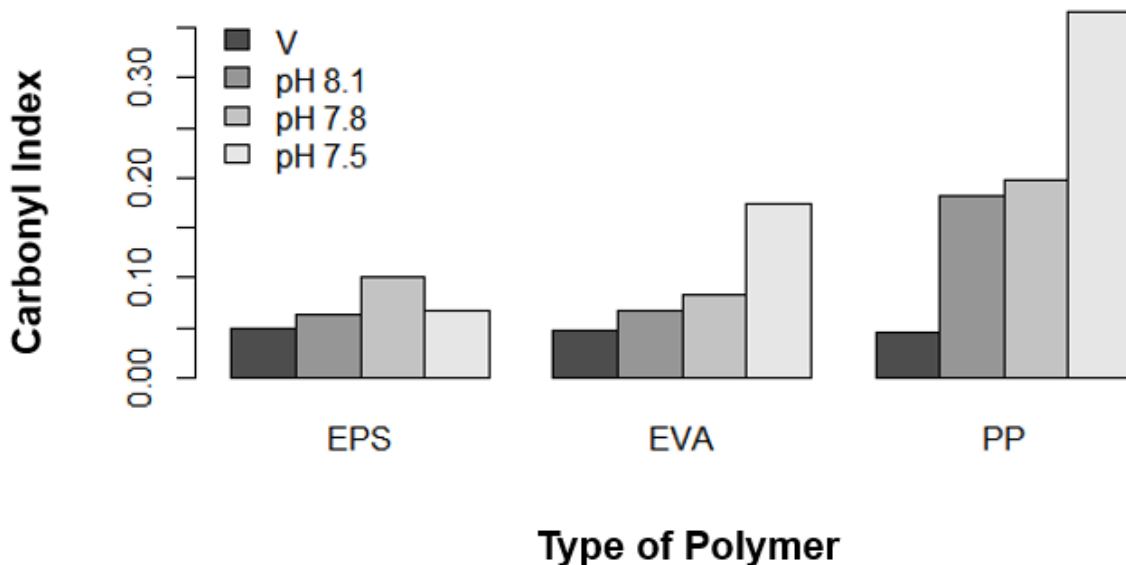


Figure 5. Evolution of Carbonyl indexes from virgin and weathered MPs.

3.2.2. Gel Permeation Chromatography (GPC)

GPC analysis obtained the samples' average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw). **Table 3** shows the mean results of the readings. There was no statistically significant difference ($p > 0.05$) in the variation either in Mn or Mw values between any treatments. However, considering only the type of polymer, there was a significant difference when comparing EPS to PP ($p < 0.05$) and EVA ($p < 0.05$).

3.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Through DSC analysis, the crystallinity and melting point of the samples were determined. The average numerical result of the analysis is presented in **Table 3**. DSC results for EPS-based MPs are not presented since EPS is a polymer that is inherently non-crystalline. So, naturally, they show no crystalline melting point. The melting point of both PP and EVA-based MPs was barely affected by weathering, with no statistically significant difference between treatments ($p > 0.05$). In photodegraded PP-based MPs, there was a trend towards increased crystallinity as the exposure pH decreased. The

results also showed an increase in the crystalline fraction of the samples in EVA-based MPs as the exposure pH was lowered, but no treatment showed a statistically significant difference ($p > 0.05$), comparing the treatments. However, when considering only the type of polymer, there was a statistically significant difference comparing both ($p < 0.05$). A representative sample from each treatment was selected to compose the graphs among the resulting thermograms. **Figure S1** shows the DSC thermograms for virgin and weathered PP and EVA-based MPs. For PP-based MPs, all pH treatments showed a shift in melting temperature peak compared with PP V, with a clear separation in the DSC curve in PP 7.5 (**Figure S1A**). For EVA-based MPs, the changes in melting peaks of weathered MPs can also be observed (**Figure S2B**).

3.2.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Images of the three types of MPs treated by UV irradiation in different pH environments were obtained using SEM. The surface textures of representative samples are illustrated in **Figure S2**. Regarding PP-based MPs, virgin samples have a smooth and homogeneous texture; with radiation exposure, granules begin to appear. In PP 7.8, the surface becomes more uneven and granular oxidation seems to be stronger. In EPS 8.1, the surface is slightly rougher but still compact. In EPS 7.8, cracks and grooves appear. In EPS 7.5, the cracks increase in size, turning into holes. No visible changes seem to be observed between EVA virgin and EVA 8.1. However, there is an apparent increase in granular oxidation in EVA 7.8 and EVA 7.5.

4. Discussion

The phenomenon of OA does not lack uncertainties associated with the chemical changes it induces in the water. The process of OA is well documented in field data and

widely replicated in experimental approaches (*e.g.*, Engel et al., 2005; Berge et al., 2006; Kurihara et al., 2007; Dupont et al., 2008). In the present study, the acidification system could correctly reproduce the environmental conditions to which MPs were subjected. For example, the calculated $p\text{CO}_2$ for pH 8.1 was comparable with the current average $p\text{CO}_2$ of the oceans, which is approximately 420 μatm . Therefore, it was assumed that the results were in line with those of the exposure to the natural environment (information from daily CO_2 measurements available at www.scripps.ucsd.edu). Furthermore, the higher the $p\text{CO}_2$, C_T , HCO_3^- and CO_2 the more acidic the pH, and the opposite is for CO_3^{2-} . It is important to highlight that even though a decrease of 0.1 units in pH appears to be a minor and irrelevant change, this equals a 30% increase in the H^+ content in seawater, as pH corresponds to the inverse logarithm of H^+ ion activity (Orr et al., 2005). In this study, if HCO_3^- is taken, for example, varying only 0.3 units in the pH value, there is a variation of $\pm 300 \mu\text{mol}$ in the concentration of this ion. This shows that a slight change in pH substantially alters the chemistry of water, therefore changing the environmental conditions where the photodegradation would occur.

Regarding the MP samples, in this study it was decided to work with plastics based on three different types of polymers each: PP and EPS, which together make up around 30% of global plastics production and, consequently, a highly visible fraction in marine litter (Andrady, 2011); and EVA, which, despite being produced in smaller quantities, has recently been reported in the marine environment (Lacerda et al., 2022) in quantities that cannot be ignored. In all three types of MPs, both I_{CO} and I_{OH} changed after exposure to UV radiation, indicating substantial chemical modification of weathered samples compared to the virgin ones. However, contrary to what was expected for virgin materials in terms of photodegradation, there was none with an

oxidation index equal to zero. As these sample products were purchased from retail commerce, the complete chemical composition was unknown. Furthermore, it is possible that the materials were already in the initial oxidation stage due to unknown conditions of transport and storage, such as high variations in temperature, humidity, or even exposure to UV radiation present in establishments and even to sunlight.

FTIR analysis showed new absorption bands of hydroxyl and carbonyl groups developing in the spectra of the weathered MPs. These are the two regions where the changes were typically related to degradation, with peaks from 3100 to 3700 cm^{-1} being characteristic of the hydroxyl bands (centered at 3300–3400 cm^{-1}) and peaks from 1690 to 1800 cm^{-1} being characteristic of carbonyl groups (centered at 1715 cm^{-1}) (Socrates, 2004; Pavia et al., 2008; Rajakumar et al., 2009). Depending on the carbonyl group present in the polymer, the peak can be centered at 1735 cm^{-1} (Wang et al., 2013; Liu et al., 2019) or even at 1660 cm^{-1} (Ding et al., 2020). Thus, in the carbonyl region, several chemical groups are formed (such as esters, aldehydes, ketones, and carboxylic acids) (Rabello and White, 1997), which contribute in different ways to a multiple composition, unlike the hydroxyl group, where only one type of functional group is responsible for the absorption. The differences in carbonyl profile observed in the spectra revealed differentiated oxygen-containing functional groups according to the pH to which the MPs were exposed. Acidity accelerated the development of PP and EVA-based MPs regardless of the functional group formed.

The photo-oxidation process leads to the formation of carbonyl groups, which increases the polarity at the surface of MPs (Tourinho et al., 2019) and can alter the way they interact with the medium. Hüffer et al. (2018) found that the oxidation of UV-aged MPs' surfaces favored the reaction with water by hydrogen bonds and the formation of clusters of water molecules. As the pH decreases, the quantity of hydrogen ions

increases. Thus, the acidification may favor the interaction of free cations species with the negatively charged MP surface, a commonly observed mechanism in sorption experiments (Ashton et al., 2010; Fischer et al., 2007; Giusti et al., 1994).

Another action considered is the role of bicarbonate ions, whose concentration increases substantially with the enrichment of CO₂. There are extensive studies regarding the introduction of bicarbonate in optimization of the oxidative degradation of organic compounds (Xu et al., 2011; Thi et al., 2013; Jawad et al., 2016, Kang et al., 2018). The specific influence of HCO₃⁻ falls on their radicals (HCO^{•-}), generated during UV photolysis, which can react with electron-rich compounds (Sánchez-Polo et al., 2013). So, HCO₃⁻ can promote photodegradation by developing these reactive charged species. Just as the use of HCO₃⁻ favors the decomposition of organic compounds during UV photolysis, the high concentration of these anions may be facilitating polymeric photodegradation, since plastics are materials formed by long organic polymer chains with primarily carbon atoms as their backbone.

Although there are indications that the inherent structures of polymers affect the alteration of their properties (Liu et al., 2019; Song et al., 2017), PP and EVA-based MPs presented similar trends in terms of oxidation indexes and crystallinity as pH decreased, with a increase in I_{CO} at the lowest pH (*i.e.*, 7.5). PP and EVA are semi-crystalline polymers with an amorphous and crystalline portion in their composition. The permeation and diffusion of gases such as oxygen are facilitated in amorphous regions (Andrady, 2011), making these areas more susceptible to oxidative degradation. Therefore, it was coherent that the samples with higher oxidation levels also presented the highest percentage of the crystalline fraction. This increase in crystallinity was relatively more likely on the surfaces, where oxidation primarily occurs (Andrady, 2017). A higher degree of crystallinity can render the material brittle, facilitating

formation of cracks and further fragmentation, resulting in a greater number of micro- and nanoparticles in the ocean. The percentage of plastic crystallinity is equally vital in the probability of fragmentation as it is in the release rates of contaminants sorbed into the MPs, with adsorption and diffusion of pollutants through amorphous areas being much easier (Nilsson et al., 2010; ter Halle et al., 2017). Since both adsorption of contaminants and oxidation are facilitated in the amorphous regions, the degradation of these areas would potentiate the release of these previously loaded compounds. Even though the role of plastics as vectors for substances from the environment to organisms is subject to intense debate, there are several studies suggesting that chemical contaminants can be transferred from plastic debris to marine animals upon ingestion (*e.g.*, Ryan et al., 1988; Teuten et al., 2009; Rochman et al., 2013b; Rochman et al., 2014b; Lavers et al., 2014). The decrease in pH accelerates the ability of plastics to carry and release contaminants, and thus the enrichment of CO₂ in the oceans will increase the toxicity of MPs.

Considering the greater diffusion of oxygen in amorphous areas of the polymers, it would be logical for EPS to have the highest level of oxidation, given that it is an amorphous polymer. However, the statistical comparison of I_{CO} and I_{OH} shows no differences between the samples. Song et al. (2017) found that I_{CO} from EPS spherules increased only after 2 months of continued UV exposure under laboratory conditions. So, the exposure time used in the present study may not have been sufficient to produce significant changes in EPS-based MPs. There is also the possibility that the material from which the MPs were made had additives, such as UV stabilizers and antioxidants (Booth et al., 2017), that can drastically retard the weathering process, protecting the polymer chain from photo-oxidation.

The reduction in molar mass of a polymer directly indicates decrease in its chain length. In the present study, there was no statistically significant difference between the values of the treatments. PP and EVA could be due to the high standard deviation between the readings, given the analysis limitation for these polymers (low solubility in THF). However, for EPS, this methodological limitation was not verified, so much so that Mn and Mw for this polymer were significantly higher. But there was also no statistically significant difference between the treatments, which allows us to infer that the time and conditions established in this experiment were not enough to break its polymeric chains. Indeed, changes in molar mass were seen in previous studies when photodegradation time was longer. In a study with EPS nanoplastics, Tian et al. (2019) found that 48 h of UV irradiation in a weathering chamber in water did not affect the Mw but enhanced the oxidation on the surface of polystyrene nanoplastics, with significant production of small-molecule oxidative products. Yakimets et al. (2004) demonstrated in laboratory conditions that PP polymer films having undergone photodegradation for up to 7 weeks are first altered on the surface. No molecular chain scission appeared in the core until the molar mass of the sample at the surface decreased considerably. But it should be noted that changes in the measured properties depend on the total dose of UV radiation received by the MPs, which may vary between studies.

Some degradation processes, such as oxidation reactions, are favored in regions closer to the polymeric surface (Andrady, 2017). The SEM images made it possible to visualize the superficial degradation of MPs. The first visual effects of polymeric degradation are color changes and surface cracking (Gewert et al., 2015). In this study, all MPs submitted to the degradation experiments showed yellowing and loss of brightness. The formation of cracks was not observed in PP and EVA-based MPs, agreeing with the absence of scission of polymeric chains. For these MPs, the shape of

granules appeared to be the main consequence of surface oxidation. The EVA 7.8 and EVA 7.5 images matched their respective FTIR spectral results (**Figure 3**), where I_{CO} in pH 7.8 and 7.5 were more substantial than in pH 8.1. As for the PP-based MPs, this correlation was not verified. The images obtained from PP 7.5 could be of points where the surface was smoother since the texture of the MPs was relatively homogeneous. There were more fracture marks in the photodegraded EPS samples when compared with the virgin ones, but the observed holes may not be due to degradation, since the EPS-based MP matrix was already porous and non-uniform. It should be noted that surface cracks can reveal portions of the samples less exposed to degradation. The I_{CO} of EPS-based samples at pH 7.8 was higher than those at pH 8.1 and 7.5, denoting the non-linearity of the results. Thus, this decrease in I_{CO} from EPS 7.5 samples may have resulted from reading a less exposed portion inside the particle. Cai et al. (2018) also found more subtle degradation patterns for PS-based samples than for PE and PP.

According to Andrady (2011), degradation is a chemical change that drastically reduces the average molecular weight of the polymer. However, as previously mentioned, the photodegradation process is not just a single step. After generating free radicals, oxygen gets inserted into the polymeric structure, causing the formation of new oxygen-containing functional groups. The sequence of autocatalytic degradation reactions can progress and subsequently lead to chain scission. So, it was assumed that the time of 8 h used in the tests was not enough to bring on the chain scission since breakage of the polymeric backbone was among the last steps of degradation. However, the oxidation phase was accelerated with acidification, precisely the longest stage of polymeric degradation. Accelerating the photodegradation process does not necessarily imply a shorter time spent in the sea for MPs. Only mineralization (where the plastic is

digested into small molecules, typically CO₂ and H₂O) completely removes the polymer from the oceanic environment.

Although this study verified that acidification could influence photodegradation of the MPs (depending on the type of polymer of which it is composed), it is still unclear how a reduction in pH accelerated the degradation process. There is no consensus regarding the role of water in the UV degradation of plastics, as pointed out by Tian et al. (2019). Water molecules may have participated in the reactions to generate free radicals, promoting photo-oxidation. However, more studies to understand this mechanism for longer durations are required.

5. Conclusion

This study presented the initial step toward understanding the interaction between plastic photodegradation and dissolved CO₂ in the ocean. Saltwater acidification in this study contributed to accelerating photo-oxidation of MPs depending upon their polymeric composition. An increase in the photodegradation rate of MPs by the enrichment of dissolved CO₂ in the ocean will lead to a more extensive environmental problem. All the processes triggered by weathering will be potentiated, namely: fragmentation and an increase in the number of particles in the marine environment; more significant adsorption of contaminants; release of toxic compounds incorporated into the plastic formulation; and degradation products of the polymer itself. These preliminary results must be confirmed for other polymers. It would be advisable to carry out weathering experiments for a longer duration than that considered here to better determine the degradation patterns of CO₂ enrichment. Considering the long residence time of plastics in the environment, future studies may also consider

investigating the levels of contaminants that can be adsorbed by weathered plastics, thus increasing the understanding of the potential damage of MPs to organisms.

Funding

This research was supported by FAPERGS (TO 18/2551-0000528-2) and CNPq (425520/2018-8, 435612/2018-2 and 406391/2021-1).

Acknowledgments

The authors would like to thank *Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul* for SEM analysis, *Centro Integrado de Análises* for thermal analysis, and *Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima* for water chemical analysis, all at the Federal University of Rio Grande (FURG) in Rio Grande, RS, Brazil. 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 a research grant (435612/2018-2). Grasiela Pinho and Sanye Soroldoni acknowledge the CNPq for a research grant (406391/2021-1). We thank the resources provided by CAPES Foundation to support the Graduate Program in Oceanology (FURG). We would like to thank Editage (www.editage.com) for English language editing.

6. References

Todas as referências mencionadas nesse manuscrito serão devidamente referenciadas no capítulo de referências ao final do documento.

Capítulo IV. Síntese dos Resultados e Discussão

O processo de acidificação dos oceanos é um fenômeno bem documentado em dados de campo e densamente replicado em estudos experimentais [*e.g.*, Engel *et al.*, 2005; Berge *et al.*, 2006; Kurihara *et al.*, 2007; Dupont *et al.*, 2008]. No presente trabalho, os parâmetros do sistema carbonato calculados através do uso do software CO₂Sys ficaram dentro do esperado, sendo os valores de $p\text{CO}_2$, C_T , HCO_3^- e CO_2 mais elevados à medida que o pH da água foi reduzido. Tomando como exemplo a $p\text{CO}_2$ calculada para os pHs 8,1, vemos que os valores ficaram dentro da atual $p\text{CO}_2$ média dos oceanos, a qual gira em torno de 400 μatm (informações de medições diárias de CO_2 disponíveis em www.scripps.ucsd.edu). Portanto, o sistema de injeção de CO_2 reproduziu satisfatoriamente as condições ambientais aos quais os microplásticos (MPs) foram submetidos.

O grau de degradação dos MPs virgens e expostos à fotodegradação foi analisado através de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Tanto os MPs à base de polipropileno (PP) como de etileno acetato de vinila (EVA) apresentaram maior índice carbonila (I_{CO}) e menor índice hidroxila (I_{OH}) à medida que o pH de exposição do tratamento diminuiu. Da mesma forma, os MPs à base de PP e EVA expostos ao pH 7,5 apresentaram maior fração cristalina. A difusão do oxigênio é facilitada nas porções amorfas dos polímeros quando comparada às porções cristalinas [Andrady, 2011]. Assim, nas regiões onde há maior permeabilidade do oxigênio, a suscetibilidade à degradação oxidativa é maior do que nas porções cristalinas. Portanto, é coerente que os MPs mais degradados (indicado pelo maior grau de oxidação) também tenham apresentado maior porcentagem de cristalinidade. Para os MPs à base de PP e EVA, as imagens obtidas no MEV mostraram que a formação de grânulos na superfície pareceu ser o padrão degradativo.

Nos MPs à base de poliestireno expandido (EPS), a variação do I_{CO} e do I_{OH} não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos ($p > 0,05$), mesmo quando comparado às amostras virgens. Pela lógica da maior difusão do

oxigênio nas áreas amorfas dos polímeros, esse comportamento não era o esperado para o EPS, uma vez que é um polímero totalmente amorfo. No entanto, Song *et al.* [2017] constataram em condições laboratoriais que o I_{CO} de esférulas de EPS aumentou somente após 2 meses de exposição contínua aos raios UV. Assim, o tempo de exposição utilizado no presente estudo pode não ter sido suficiente para produzir mudanças significativas nos MPs à base de EPS. É possível ainda que o material do qual as amostras foram manufaturadas pudesse conter aditivos estabilizantes e/ou antioxidantes, os quais protegeriam a cadeia do polímero da radiação UV.

Através das imagens obtidas no MEV, foi possível visualizar que as amostras do EPS V e do EPS 8,1 apresentavam a superfície relativamente compacta. Já nos MPs do EPS 7,8, aparecem ranhuras e rachaduras, enquanto no EPS 7,5 formam-se buracos maiores. Esses buracos podem não necessariamente ser indício de degradação, pois a matriz do polímero EPS é inerentemente porosa e não uniforme. De qualquer forma, essas rachaduras na superfície podem revelar porções da amostra que foram menos expostas à radiação UV, conforme apontado por Brandon *et al.* [2016]. Assim, é possível que a diminuição do I_{CO} no EPS 7,5 seja resultante da leitura de uma porção menos exposta dentro da partícula.

Os resultados das análises GPC não mostraram diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) na variação do peso molecular médio em número (M_n) e do peso molecular médio em peso (M_w) entre os tratamentos. Para os MPs à base de PP e EVA, os resultados podem ser reflexo da limitação da técnica utilizada, uma vez que os MPs desses dois tipos de polímero não se solubilizaram totalmente no solvente utilizado. No entanto, para o EPS não há essa limitação metodológica, tanto que as suas massas molares foram significativamente maiores em relação aos outros dois polímeros. Por outro lado, não houve diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos, o que nos permite inferir que as condições utilizadas nos experimentos não tenham sido suficientes para atingir a etapa de quebra da cadeia polimérica. De fato, mudanças na massa molar são vistas em estudos quando o tempo de fotodegradação é mais longo [e.g, Tian *et al.*, 2019; Yakimets *et al.*, 2004]. No entanto, a fase de oxidação foi acelerada com a acidificação, justamente o estágio mais longo da degradação polimérica.

Apesar das constatações, não se sabe ao certo como o decréscimo do pH (ou a injeção de CO_2) atuou na fotodegradação dos MPs.

A formação de grupos carbonila resultantes da foto-oxidação aumenta a polaridade da superfície do MP [Tourinho *et al.*, 2019], o que pode alterar a forma como a partícula interage com o meio. Hüffer *et al.*, [2018] mostraram que a oxidação da superfície polimérica envelhecida pela UV favoreceu a reação com a molécula d'água por ligações de hidrogênio e a formação de aglomerados (“clusters”) de moléculas de água. Como com a diminuição do pH há um aumento na abundância de íons de hidrogênio, a acidificação pode estar favorecendo a interação de espécies de cátions livres com a superfície do MP carregada negativamente, mecanismo comumente observado em experimentos de sorção [Ashton *et al.*, 2010; Fischer *et al.*, 2007; Giusti *et al.*, 1994].

Outra ação considerada é o papel dos íons bicarbonato, cuja concentração aumenta substancialmente com o enriquecimento de CO₂. Existem extensos estudos sobre a introdução de bicarbonato para otimizar a degradação oxidativa de compostos orgânicos [Xu *et al.*, 2011; Thi *et al.*, 2013; Jawad *et al.*, 2016, Kang *et al.*, 2018]. A influência específica do HCO₃⁻ recai sobre seus radicais (HCO[•]-) gerados durante a fotólise UV, que podem reagir com compostos ricos em elétrons [Sánchez-Polo *et al.*, 2013]. Assim, o HCO₃⁻ pode promover a fotodegradação desenvolvendo esta espécie carregada reativa. Assim como o uso de HCO₃⁻ favorece a decomposição de compostos orgânicos durante a fotólise UV, a alta concentração desses ânions pode estar facilitando a fotodegradação polimérica, uma vez que os plásticos são materiais formados por longas cadeias poliméricas orgânicas com principalmente átomos de carbono em sua espinha dorsal.

Conforme apontado por Tian *et al.* [2019], não há consenso sobre o papel da água na fotodegradação de plásticos. As moléculas de água podem participar de reações para gerar radicais livres, promovendo a foto-oxidação, mas há necessidade de mais estudos para entender esse mecanismo e por tempos mais longos.

Capítulo V. Síntese das Conclusões

Neste estudo, a injeção de CO₂ contribuiu para o aumento do grau de fotodegradação dos microplásticos verificada a partir da formação de grupos funcionais oxigenados e do aumento da fração cristalina, a depender da composição polimérica dos mesmos, sendo mais expressiva nos plásticos a base dos polímeros polipropileno e etileno acetato de vinila. Portanto, no ambiente oceânico, a acidificação marinha pode estar contribuindo para os efeitos danosos dessas partículas.

Capítulo VI. Contribuições Finais e Perspectivas Futuras

Um aumento na taxa de fotodegradação dos microplásticos pelo enriquecimento do CO₂ dissolvido no oceano levará a um problema ambiental ainda maior, uma vez que todos os processos desencadeados pelo intemperismo estariam sendo potencializados, quais sejam: fragmentação e aumento do número de partículas no ambiente marinho; adsorção de contaminantes; liberação de compostos tóxicos incorporados ao material durante a formulação do plástico e dos produtos da degradação polimérica em si. Os resultados deste trabalho são preliminares e devem ser confirmados para outros tipos de polímeros. Seria recomendado executar os experimentos por um tempo de duração maior que as 8 h de exposição à radiação UV acelerada utilizadas neste estudo, a fim de melhor determinar os padrões de degradação frente à diminuição do pH. Também se recomenda que experimentos futuros em laboratório incluam réplicas experimentais. Ademais, estudos futuros podem ainda considerar investigar se há correlação entre a acidificação e os níveis de contaminantes que podem ser adsorvidos pelos microplásticos. Não obstante, pode-se ainda recorrer a outras técnicas analíticas que permitam ampliar o entendimento acerca do papel do CO₂ (e consequente alteração do pH) na fotodegradação dos microplásticos.

Capítulo VII. Material Suplementar

Supplementary Material

Table S1. Constituents of artificial seawater.

Compound	Concentration
Sodium (Na)	10.5 g L ⁻¹
Calcium (Ca)	490 mg L ⁻¹
Magnesium (Mg)	1458 mg L ⁻¹
Potassium (K)	466 mg L ⁻¹
Strontium (Sr)	7 mg L ⁻¹
Boron (B)	5.8 mg L ⁻¹
Chlorides (Cl ⁻)	19 g L ⁻¹
Bromides (Br ⁻)	70 mg L ⁻¹
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	2.9 g L ⁻¹
Carbonates (HCO ₃ ³⁻)	128 mg L ⁻¹

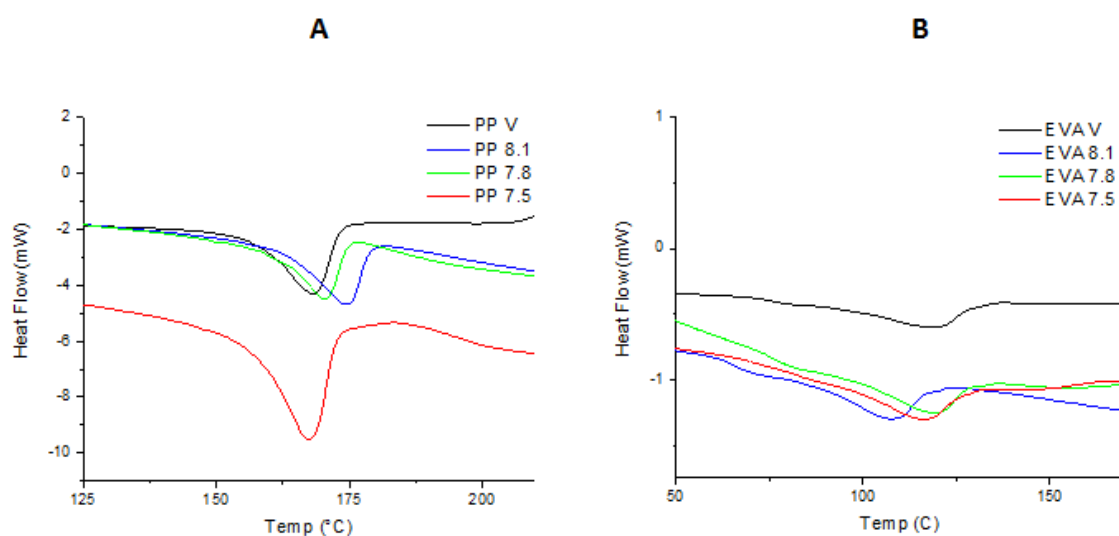


Figure S1. DSC results for virgin and weathered microplastics highlight the first thermal event.

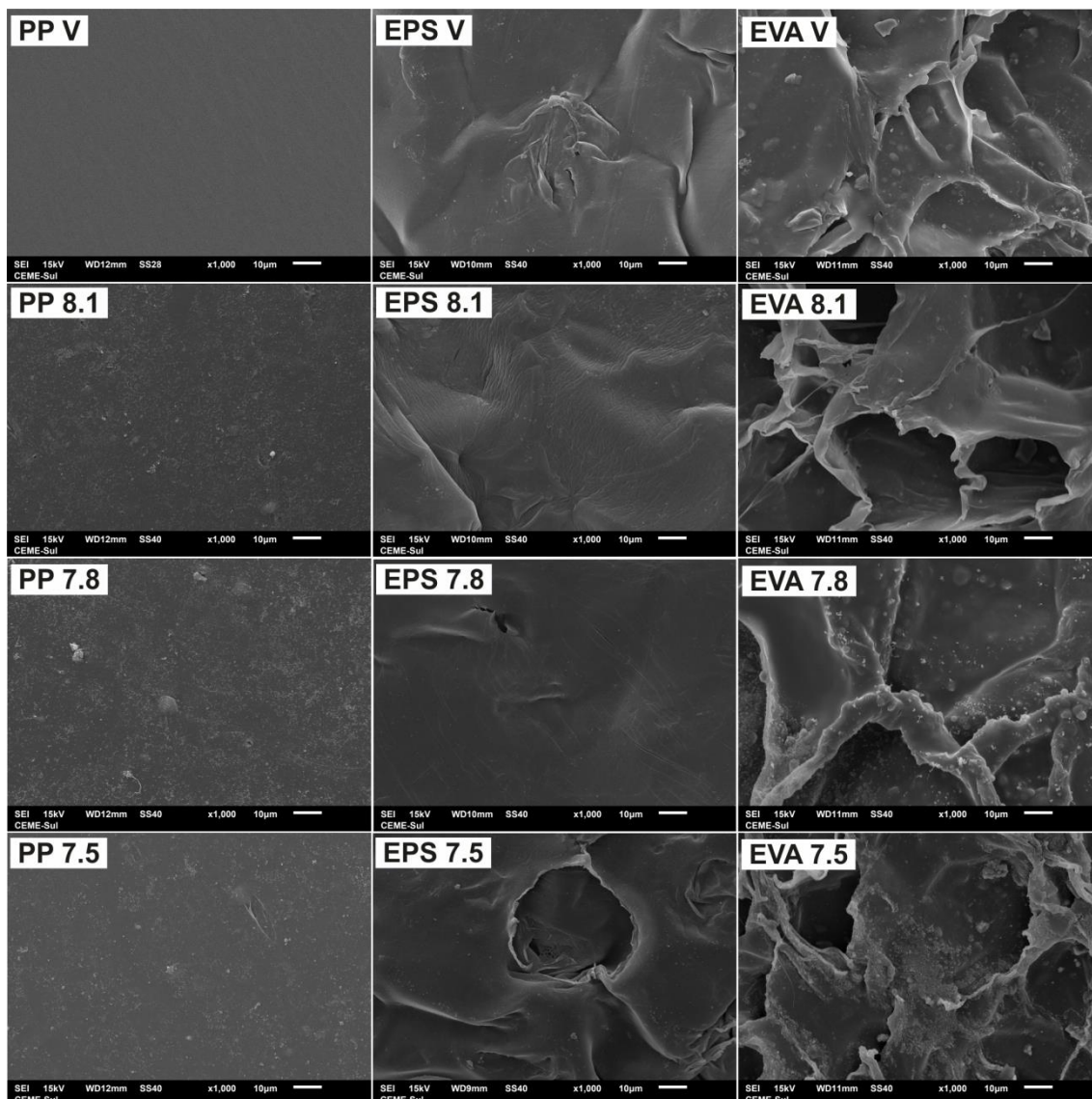


Figure S2. SEM images of virgin and weathered MPs in three different pH treatments at $\times 1000$ magnification. The gray scale bar at the bottom of the images is $10\ \mu\text{m}$.

Total ultraviolet index (UVI) data of the experiments:

Total UVI of the lamp = 205

Time of exposure: 8 h = 28800 s

Total UV radiation received in 8 hours = $205 \cdot 28800 = 5904000$

To calculate the environmental equivalence of photodegradation carried out in the laboratory, UVI values from daily distribution data available on the *Tropospheric Emission Monitoring Internet Service (TEMIS)* platform were accessed. The days selected to obtain the UVI values were the winter and summer solstices in the Southern Hemisphere. Gaussian curves were extrapolated using the OriginLab software version 9.5.1 to get the distribution values from the maximum UVI data and the sunrise and sunset times (**Fig. S3**).

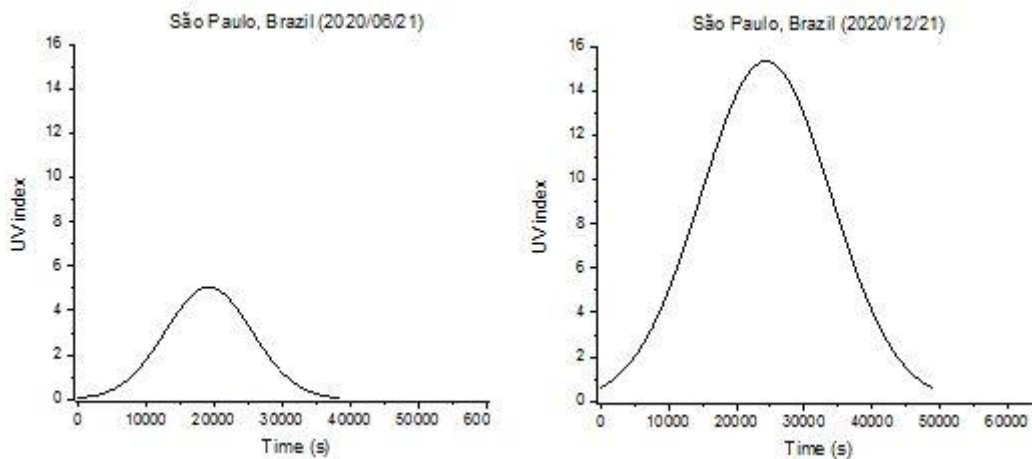


Figure S3. Daily UV index distribution on June 21 and December 21, 2020 (Source: Tropospheric Emission Monitoring Internet Service- TEMIS).

The total UVI for the winter and summer solstices in São Paulo, Brazil, was obtained via integration of the generated curves (**Tab. S1**).

Table S2. Total and maximum ultraviolet index (UVI) on 06/21/2020 and 12/21/2020 in São Paulo, Brazil, with its 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
2020/06/21	São Paulo, Brazil	-23.55	-46.64	06:47	17:28	5,050	78319.7
2020/12/21	São Paulo, Brazil	-23.55	-46.64	05:17	18:52	15,007	335866.2

Calculations of the environmental equivalence:

Equivalence of environmental time-of-exposure to UV radiation = Total UV radiation received in 8 hours / Total UVI at the Brazilian **Winter** Solstice

$$5904000/78319.7 = \mathbf{75 \text{ days}}$$

Equivalence of environmental time-of-exposure to UV radiation = Total UV radiation received in 8 hours/ Total UVI at the Brazilian **Summer** Solstice

$$5904000/335866.2 = \mathbf{17 \text{ days}}$$

Average equivalence of time of environmental exposure to UV radiation = **46 days**

Capítulo VIII. Referências

Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.

Andrady, A.L., 2015. Persistence of Plastic Litter in the Oceans. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine anthropogenic Litter*, Vol. Part 1. Springer International Publishing, pp. 57-72. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3.

Andrady, A.L., 2017. The plastic in microplastics: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 119 (1), 12-22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>.

Arthur, C., Baker, J., Bamford, H., 2009. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Micro-plastic Marine Debris, September 9–11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.

Ashton, K., Holmes, L., Turner, A., 2010. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 2050-2055. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.014>.

ASTM G151-10. 2010. Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F., 2017. Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat. *Mar. Environ. Res.* 128, 2-11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>

Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2014. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environ. Pollut.* 185, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.007>.

Barnes, D.K.A., 2005. Remote Islands reveal rapid rise of Southern Hemisphere, sea debris. *Sci. World J.* 5, 915–921. <https://doi.org/10.1100/tsw.2005.120>

Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 364, 1526.

Barnes, D.K.A., Walters, A., Gonçalves, L., 2010. Macroplastics at sea around Antarctica. *Mar. Environ. Res.* 70 (2), 250–252.

Bergmann, M., Klages, M., 2012. Increase of litter at the Arctic deep-sea observatory HAUSGARTEN. *Mar. Pollut. Bull.* 64 (12), 2734–2741.

Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M., 2015. *Marine Anthropogenic Litter* (Springer International Publishing, Cham); <http://link.springer.com/> 10.1007/978-3-319-16510-3).

Berge, J.A., Bjerkeng, B., Pettersen O., Schaanning, M.T., Øxnevad, S., 2006. Effects of increased sea water concentrations of CO₂ on growth of the bivalve *Mytilus edulis* L. *Chemosphere*.62,681-687. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.111>.

Beyler, C., Hirschler, M., 2002. Thermal Decomposition of Polymers, in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd edn.

Booth, A.M., Kubowicz, S., Beegle-Krause, C.J., Skancke, J., Nordam, T., Landsem, E., Jahren, S., 2017. Microplastic in Global and Norwegian Marine Environments: Distributions, Degradation Mechanisms and Transport. Miljødirektoratet. 147p.

braskem.com.br <https://www.braskem.com.br> (acessado em 13/05/2022).

Brandon, J., Goldstein, M., & Ohman, M. D., 2016. Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. *Mar. Pollut. Bull.* 110(1), 299–308. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.048

Burns, E.E., Boxall, A.B.A., 2018. Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps. *Environ. Toxic. Chem.* <https://doi.org/10.1002/etc.4268>.

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. Tot. Environ.* 628-629, 740-747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.079>.

Caldeira, K., Wickett, M.E., 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*. 425, 365-365. <https://doi.org/10.1038/425365a>.

Carpenter, E.J., Smith Jr, K.L., 1972. Plastic on the Sargasso Sea surface. *Science*, 175, 1240–1241.

Carvalho-Borges, M., Orselli, I.B.M., Ferreira, M.L.C., Kerr, R., 2018. Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution on the continental shelf and slope of the western South Atlantic Ocean. *J Marine Syst* 187:62-81.

Canevarolo Jr, S.V., 2002. *Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 282 pp.

Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 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>.

copobras.com.br https://www.grupocopobras.com.br/categoria_produto/eps/
(acessado em 04/04/2022).

Dantas, D.V., Barleta, M., Costa, M.F., 2012. The seasonal and spatial patterns of ingestion of polyfilament nylon fragments by estuarine drums (Scianidae). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19:600–606.

De Paoli, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 1a. ed, Artliber Editora, 2009.

Derraik, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 44:842–852. DOI: [https://10.1016/s0025-326x\(02\)00220-5](https://10.1016/s0025-326x(02)00220-5).

Dickson, A. G., 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2 = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 22 (2), 113–127. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90074-z](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90074-z).

Dickson, A.G., Afghan, J.D., Anderson, G.C., 2003. Reference materials for oceanic CO_2 analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* 80 (2-3), 185-197. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00133-0).

Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. *Guide to Best Practices for Ocean CO_2 Measurements*. PICES Special Publication 3, 191 pp.

Ding, L., Mao, R., Ma, S., Guo, X., Zhu, L., 2020. High temperature depend on the ageing mechanism of microplastics under different environmental conditions and its effect on the distribution of organic pollutants. *Water Res.* 174:e115634 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115634>.

Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean Acidification: The Other CO_2 Problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1(1), 169–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>.

DOE Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, version 2.0; Dickson, A. G., Goyet, C., (Eds) Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Department of Energy: Oak Ridge, TN, 1994 (<http://cdiae.ornl.gov/oceans/pubs>).

Dupont, S., Havenhand, J., Thorndyke, W., Peck, L., Thorndyke, M., 2008. Near-future level of CO₂-driven ocean acidification radically affects larval survival and development in the brittlestar *Ophiothrix fragilis*. Mar. Ecol. Prog. Ser. 373, 285-294. <https://doi.org/10.3354/meps07800>.

Eich, A., Mildenerger, T., Laforsch, C., Weber, M., 2015. Biofilm and diatom succession on polyethylene (PE) and biodegradable plastic bags in two marine habitats: early signs of degradation in the pelagic and benthic zone? PLoS One 10 (9).

Elanmugilan, M., Sreekumar, P.A., Singha, N.K., Al-Harathi, M.A., De, S.K., 2013. Aging of low-density polyethylene in natural weather, underground soil aging and sea water: effect of a starch-based prodegradant additive. Polym. Eng. Sci. 53 (11), 2389e2397.

Engel, A., Zondervan, I., Aerts, K., Beaufort, L., Benthien, A., Chou, L., Delille, B., Gattuso, J.-P., Harlay, J., Heemann, C., Hoffmann, L., Jacquet, S., Nejstgaard, J., Pizay, M.-D., Rochelle-Newall, E., Schneider, U., Terbreuggen, A., Riebesell, U., 2005. Testing the direct effect of CO₂ concentration on a bloom the coccolithophorid *Emiliania huxleyi* in mesocosm experiments. Limnol. Oceanogr. 50 (2), 493-507. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0493>.

Engler, R.E., 2012. The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. Environ. Sci. Technol. 46: 12302–12315.

Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., *et al.*, 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.

Farrell, P., Nelson, K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L). Environ. Pollut. 177:1–3.

Feely, R., Doney, S., Cooley, S., 2009. Ocean Acidification: Present Conditions and Future Changes in a High-CO₂ World. Oceanography. 22(4), 36–47. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.95>.

Feely, R.A., Alin S.R., Newton J., Sabine C.L., Warner M., Devol A., Krembs C., Maloy C. (2010) The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. Estuar Coast Shelf Sci 88:442–449.

Fischer, A.C., Kroon, J.J., Verburg, T.G., Teunissen, T., Wolterbeek, H.T., 2007. On the relevance of iron adsorption to container materials in small-volume

experiments on iron marine chemistry: ⁵⁵Fe-aided assessment of capacity, affinity and kinetics. *Mar. Chem.* 107, 533–546. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.08.004>.

Gadioli, R., Morais, J.A., Waldman, W.R., De Paoli, M.A., 2014. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant. *Polym Degrad Stabil* 108, 23. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.005>.

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.

Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J.L., Janecska, T., Foldes, E., Pukanszky, B., Therias, S., 2013. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym. Degrad. Stabil.* 98 (11), 2383-2390. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>.

Garrigós, M.C., Marín, M.L., Cantó, A., Sánchez, A.J., 2004. Determination of residual styrene monomer in polystyrene granules by gas chromatography–mass spectrometry. *Chromatogr A*. 1061 (2), 211–216.

Gattuso, J-P., Lavigne, H., 2009. Technical note: approaches and software tools to investigate the impact of ocean acidification. *Biogeosciences*. 6, 2121–2133. <https://doi.org/10.5194/bg-6-2121-2009>.

Gattuso, J-P., Hansson, L., 2011. *Ocean Acidification*. Oxford University Press. 408 pp.

Gewert, B., Plessmann, M., Mecleod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci.: Process Impacts* 17, 1513. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>.

Gewert, B., Plessmann, M., Sandblom, O., Mecleod, M. 2018. Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5(5), 272–276. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00119>

Gewert, B., MacLeod, M., Breitholtz, M., 2021. Variability in Toxicity of Plastic Leachates as a Function of Weathering and Polymer Type: A Screening Study with the Copepod *Nitocra spinipes*. *The Biological Bulletin*, 240(3), 191–199. <https://doi.org/10.1086/714506>.

Giusti, L., Hamilton-Taylor, J., Davison, W., Newitt, C.N., 1994. Artefacts in sorption experiments with trace metals. *Sci. Tot. Environ.* 152, 227–238. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90314-x](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90314-x).

Göpferich, A., 1996. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 17(2), 103–114. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85755-3](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85755-3).

Graham, E.R., Thompson, J.T., 2009. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 368, 22–29.

Guadagno, L., Naddeo, C., Vittoria, V., Camino, G., Cagnani, C., 2001. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym. Degrad. Stabil.* 72 (1), 175-186.

Halden, R.U., 2010. Plastics and health risks. *Annual Review of Public Health*, 31, 179–194.

Hanvey, J.S., Lewis, P.J., Lavers, J.L., Crosbie, N.D., Pozo, K., Clarke, B.O., 2017. A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments *Anal. Methods* 9(9) 1369–1383. <https://doi.org/10.1039/C6AY02707E>

Hatchard, C.G., Parker, C.A., 1956. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Royal Soc. A.* 235 (1203), 518-536. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

Heller, J., 1985. Controlled drug release from poly(ortho esters) — A surface eroding polymer. *J. Controlled Rel.* 2, 167–177. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(85\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0168-3659(85)90042-2).

Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C., 2012. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160, 42–48.

Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C., 2014. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Mar. Chem.* 167:25-32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.001>.

Huckins, J., Manuweera, G., Petty, J., Mackay, D., Lebo, J., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489–2496.

Hüffer, T., Weniger, A-K., Hofmann, T., 2018. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles. *Environ. Pollut.* 236, 218-225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.022>.

Ivar do Sul, J. A., Costa, M. F., 2014. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environ Pollut* 185:352-364. <https://doi:10.1016/j.envpol.2013.10.036>.

Jahnke, A., Arp, H.P.H., Escher, B.I., Gewert, B., Gorokhova, E., *et al.*, 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, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768e771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>.

Jawad, A., Chen, Z., Yin, G., 2016. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chin. J. Catal.* 37, 810-825. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61100-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61100-7).

Kang, Y.-M., Kim, M.-K., Zoh K.-D., 2018. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. *Chemosphere.* 204, 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.015>.

Kirby, A.J., 1972. Hydrolysis and formation of esters of organic acids. In: Bamford, C.H., Tipper, C.F.H. (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics. In: Formation and Hydrolysis and Related Reactions.* Elsevier, Amsterdam. Vol 10, pp. 57-202.

Koelmans, A.A., Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., 2013. Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: a model analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47: 7812–7820.

Koelmans, A.A., Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., 2014. Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environ. Pollut.* 187: 49–54.

Kurihara, H., Kato, S., Ishimatsu, A., 2007. Effects of increased seawater *p*CO₂ on early development of the oyster *Crassostrea gigas*. *Aquat. Biol.* 1, 91-98. <https://doi.org/10.3354.ab00009>.

Lacerda, A.L.d.F., Taylor, J.D., Rodrigues, L.d.S., Kessler, F., Secchi, E., Proietti, M. C., 2022. Floating plastics and their associated biota in the Western South Atlantic. *Sci. Tot. Environ.* 805, 150186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150186>.

Lacoste, J., Carlsson, D., 1992. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low-density polyethylene: a quantitative comparison of oxidation products. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 30, 493-500. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300316>.

Lavers, J.L., Bond, A.L., Hutton, I., 2014. Plastic ingestion by flesh-footed Shearwaters (*Puffinus carneipes*): Implications for fledgling body condition and the accumulation of plastic-derived chemicals. *Environ. Pollut.* 187, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.020>.

Leong, K.W., Brott, B.C., Langer, R., 1985. Bioerodible polyanhydrides as drug-carrier matrices. I: Characterization, degradation, and release characteristics. *J. Biomed. Mater. Res.* 19(8), 941–955. <https://doi.org/10.1002/jbm.820190806>.

Le Quéré, C., Raupach, M.R., Canadell, J.G., et al., 2009. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nat Geosci* 2, 831-6.

Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D., 2017. Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.* 101, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.

Lewis, E.L., Wallace, D.W.R., 1998. Program developed for CO₂ system calculations, ORNL/CDIAC-105, Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge.

Lithner, D., Larsson, A., Dave, G., 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* 409: 3309–3324.

Liu, P., Qian, L., Wang, H.Y., Zhan, X., Lu, K., Gu, C., Gao, S.X., 2019. New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 53 (7), 3579-3588. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00493>.

Livanova, N., Zaikov, G., 1992. A scale effect in the durability of oriented narrow polypropylene films during oxidation under load. Fracture model of stressed polypropylene films. *Polym. Degrad. Stab.* 36, 253–259. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(92\)90064-C](https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90064-C).

Lohmann, R., 2012. Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler. *Environ. Sci. Technol.* 46, 606–618.

Lueker, T.J., Dickson, A.G., Keeling, C.D., 2000. Ocean *p*CO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂; validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Mar. Chem.* 70, 105–119. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00022-0).

Millero, F.J., Graham, T.B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Mar. Chem.* 100(1-2), 80-94. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>.

Millero, F. J. 2007. The marine inorganic carbon cycle. *Chem. Rev.* 107 (2) 308-341. <https://doi.org/10.1021/cr0503557>.

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

Murray, F., Cowie, F.R., 2011. Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Mar. Pollut. Bull.* 62 (6), 1207–1217.

Nakashima, E., Isobe, A., Kako, S., Itai, T., Takahashi, S., Gui, X., 2016. The potential of oceanic transport and onshore leaching of additive-derived lead by marine macro-plastic debris. *Mar. Pollut. Bull.* 107, 333-339. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.038>.

Nilsson, F., Hedenqvist, M.S., Gedde, U.W., 2010. Small-molecule diffusion in semicrystalline polymers as revealed by experimental and simulation studies. *Macromol. Symp.* 298, 108-115. <https://doi.org/10.1002/masy.201000027>.

Oberbeckmann, S., Labrenz, M., 2019. Marine Microbial Assemblages on Microplastics: Diversity, Adaptation, and Role in Degradation. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 12(1). <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-010633>.

Orr, J.C., Fabry, V.J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S.C., Feely, R.A., et al., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature.* 437 (7059), 681-686. <https://doi.org/10.1038/nature04095>.

Orselli, I.B.M., Kerr, R., Ito, R.G., Tavano, V.M., Mendes, C.R.B., Garcia, C.A.E., 2018. How fast is the Patagonian shelf-break acidifying? *J. Mar. Syst.* 178, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2017.10.007>.

Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J., (Eds) 2008. Introduction to Spectroscopy. Cengage Learning. 752 pp.

Passarelli, M.C., Ray, S., Cesar, A., DelValls, T.A., Riba, I., 2018. Effects of CO₂ enrichment on metal bioavailability and bioaccumulation using *Mytilus galloprovincialis*. *Mar. Poll. Bull.* 133, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.0>.

Perreti, A.R., Albergaria-Barbosa, A.C.R., Kerr, R., Cunha, L.C., 2018. Uncertainties importance on marine carbonate system properties. *Braz. J. Oceanogr.* 66(2), 234-24. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592018000706602>.

Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, D.W.R., 2006. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.

Plastic Europe – the Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data.

Provencher JF, Gaston AJ, Mallory ML (2009) Evidence for increased ingestion of plastics by northern fulmars (*Fulmarus glacialis*) in the Canadian Arctic. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1078–1096.

R Core Team (2018) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

Rabello, M., White, J., 1997. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 56, 55–73. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(96\)00202-9](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(96)00202-9).

Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Chelvan, A.T., Chitra, R., Vijayakumar, C., 2009. Natural weathering studies of polypropylene. *J. Polym. Environ.* 17, 191–202. <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0138-7>.

Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T., Teh, S.J., 2013b. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Sci. Rep.* 3, 3263. <https://doi.org/10.1038/srep03263>.

Reisser, J., Shaw, J., Wilcox, C., Hardesty, B.D., Proietti, M., *et al.*, 2013. Marine Plastic Pollution in Waters around Australia: Characteristics, Concentrations, and Pathways. *PLoS ONE* 8(11): e80466.

Robards, M.D., Piatt, J.F., Wohl, K.D., 1995. Increasing frequency of plastic particles ingested by seabirds in the subarctic North Pacific. *Mar. Pollut. Bull.* 30:151–157.

Rocha-Santos, T., Duarte, A.C.A., 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *Trends in Analytical Chemistry.* 65, 47–53.

Rochman, C.M., Lewison, R.L., Eriksen, M., Allen, H., Cook, A.M., Teh, S.J., 2014b. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats. *Sci. Tot. Environ.* 476, 622–633. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.058>.

Ryan, P.G., Connell, A.D., Gardner, B.D., 1988. Plastic ingestion and PCBs in seabirds: Is there a relationship? *Mar. Pollut. Bull.* 19(4), 174–176. [https://doi.org/10.1016/0025-326x\(88\)90674-1](https://doi.org/10.1016/0025-326x(88)90674-1).

Ryan, P.G., Connell, A.D., Gardner, B.D., 1988. Plastic ingestion and PCBs in seabirds: is there a relationship? *Mar. Pollut. Bull.* 19, 174–176.

Ryan, P.G., Moore, C.J., van Franeker, J.A., Moloney, C.L., 2009. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364: 1999–2012.

Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., *et al.*, 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*. 305(5682), 367–371. <https://doi.org/10.1126/science.1097403>.

Sánchez-Polo, M., Abdel daiem, M.M., Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Mota, A.J., 2013. Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ radicals in aqueous phase. *Sci. Tot. Environ.* 463, 423-43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.012>.

The Killing Curve. In: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/> (accessed June 16, 2022).

Shi, X-M., Zhang, J., Li, D-R., Chen, S-J, 2009. Effect of Damp-Heat Aging on the Structures and Properties of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers with Different Vinyl Acetate Contents. *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (4):2358-2365 <https://doi.org/10.1002/app.29659>.

shimadzu.com.br <https://www.shimadzu.com.br/> (acessado em 30/03/2022).

Singh, B., Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stabil.* 93(3), 561-584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>.

Silva, L. F., 2021. Influência do índice de radiação ultravioleta e salinidade na degradação de microplásticos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 67p.

Socrates, G., 2004. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, third ed. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England.

Song Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Jung, S.W., Shim, W.J., 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>.

Stark, N.M., Matuana, L.M., 2004. Surface chemistry changes of weathered HDPE/woodflour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.002>.

Stringer, R., & Johnston, P., 2001. Chlorine and the environment: An overview of the chlorine industry. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 8(2), 146–146. <https://doi.org/10.1007/bf02987309>.

Suhrhoff, T.J., Scholz-Böttcher, B.M., 2016. Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics — A lab experiment. *Mar. Pollut. Bull.* 102(1), 84-94. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.054>.

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Feely, R. A., & Wanninkhof, R., 2006. Decadal change of the surface water $p\text{CO}_2$ in the North Pacific: A synthesis of 35 years of observations. *J. Geophys. Res.* 111(C7). <https://doi.org/10.1029/2005jc003074>.

Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M., Watanuki, Y., 2013. Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Mar. Pollut. Bull.* 69 (1-2), 219-222. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.010>.

ter Halle, A., Ladirat, Gendre, X., Goudouneche, D., Pusineri, C., Routaboul, C., Tenailleau, C., Duployer, B., Perez, E., 2016. Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environ. Sci. Technol.* 50 (11), 5668-5675.

ter Halle, A., Ladirat, L., Martignac, M., Mingotaud, A.F., 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>.

Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S., Thompson, R.C., 2007. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7759-7764. <https://doi.org/10.1021/es071737s>.

Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Björn, *et al.*, 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc. B. Biol. Sci.* 364, 2027-2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>.

Thi, L.-A. P., H.-T. Do, Y.-C. Lee, S.-L. Lo., 2013. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation. *Chem. Eng. J.* 221, 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.084>

Thompson, R.C., 2015. Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions. In M. Bergmann, L. Gutow & M. Klages (Eds.), *Marine anthropogenic litter* (pp. 185–200). Berlin: Springer.

Tian, L., Chen, Q., Jiang, W., Wang, L., Xie, H., Kalogerakis, N., Ma, Y., Ji, R., 2019. A carbon-14 radiotracer-based study on the phototransformation of polystyrene nanoplastics in water versus in air. *Environ. Sci.: Nano.* <https://doi.org/10.1039/c9en00662a>.

Toda A, Aihara K, Hayama S, Nakagaki K, Nigi H (1994) Ingestion of plastic particles of birds recovered at Tokyo International Airport and the adjacent areas. *Japanese Journal of Ornithology* 42, 83–90.

Tourinho, P.S., Kočí, V., Loureiro, S., van Gestel, C.A.M., 2019. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environ. Pollut.* 252, 1246-1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>.

Turner, A., Holmes, L.A., 2015. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water *Environ. Chem.* 12(5) 600-610 <https://doi.org/10.1071/EN14143>

UNEP, 2009. *Marine litter: A global challenge*. Nairobi.

Uppström, L.R., 1974. The boron/chlorinity ratio of the deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts.* 21(2), 161–162. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(74\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(74)90074-6).

Valentim, A.C.S., Tavares, M.I.B., Silva, E.O., 2014. Efeito da adição de TiO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila. *Quim. Nova.* 37(2), 255-259. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140044>.

Wang, X., Cooney, R.P., Ray, S., Kilmartin, P.A., Jin, J., 2013. The effect of matrix polarity on the properties of poly(o-methoxyaniline)-EVA blends. *Mater. Chem. Phys.* 141(1), 180-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.044>.

Wang, F., Wong, C.S., Chen, D., Lu, X., Wang, F., Zeng, E.Y., 2018. Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. *Water Res.* 139, 208-219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.003>.

Weintin, J.E., Crocker, B.K., Gray, A.D., 2016. From macroplastic to microplastic: Degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat. *Environ Toxicol. Chem* 35: 1632-1640

Workman Jr, J., Springsteen, A., 1998. *Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners*. Academic Press. 539 pp.

Wundrich, B., *Macromolecular Physics. Vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, academic Press, New York, 1976.

Xu, A., X. Li, Xiong, H., Yin, G., 2011. Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Chemosphere*. 82, 1190-1195. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.066>.

Yakimets, I., Lai, D., Guigon, M., 2004. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degrad. Stab.* 86(1), 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.013>.

Yamashita, R., Takada, H., Fukuwaka, M.A., Watanuki, Y., 2011. Physical and chemical effects of ingested plastic debris on short-tailed shearwaters, *Puffinus tenuirostris*, in the North Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 62 (12), 2845-2849. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.008>.

Yang, R., Liu, Y., Yu, J., Wang, K.H., 2006. Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (8), 1651-1657. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.12.013>.

Zbyszewski, M., Corcoran, P.L., 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>.

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Science. 360 pp.

Zeebe, R.E., Zachos, J.C., Caldeira, K., Tyrrell, T., 2008. Oceans: carbon emissions and acidification. *Science*. 321, 51-52. <https://doi.org/10.1126/science.1159124>.

Ziccardi, L.M., Edgington, A., Hentz, K., Kulacki, K.J., Driscoll, S.K., 2016. Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: a state-of-the-science review of the role of microplastics in marine contaminant transfer. *Environ. Toxicol. Chem.* 35: 1667–1676.

Zitko, V., 1993. Expanded polystyrene as a source of contaminants. *Marine Pollution Bulletin* 26, 584–585.