

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Microplásticos de poliamida e desreguladores endócrinos:  
influência de fatores ambientais e da fotodegradação**

Larissa Zacher Lara

Porto Alegre  
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Larissa Zacher Lara

**Microplásticos de poliamida e desreguladores endócrinos:  
influência de fatores ambientais e da fotodegradação**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andreia Neves Fernandes  
Orientadora

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman  
Coorientador

Porto Alegre  
2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Lara, Larissa Zacher

Microplásticos de poliamida e desreguladores endócrinos: influência de fatores ambientais e da fotodegradação / Larissa Zacher Lara. -- 2022. 107 f.

Orientadora: Andreia Neves Fernandes.

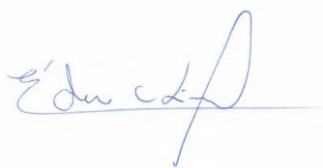
Coorientador: Walter Ruggeri Waldman.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. microplásticos. 2. sorção. 3. fotodegradação. 4. salinidade. 5. matéria orgânica. I. Fernandes, Andreia Neves, orient. II. Waldman, Walter Ruggeri, coorient. III. Título.

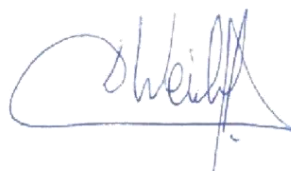
Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto colaborações devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2019 e janeiro de 2022 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Andreia Neves Fernandes e Coorientação do Professor Doutor Walter Ruggeri Waldman. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:



---

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima



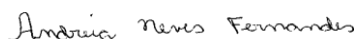
---

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel



---

Dr<sup>a</sup>. Sanye Soroldoni Guimarães Goes



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andreia Neves Fernandes

Orientadora



---

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Coorientador



---

Larissa Zacher Lara

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais e meu irmão, sem vocês eu não teria chegado até aqui, sempre me apoiaram, tiveram muita paciência e me deram todo o suporte que precisei durante esses anos. Muito obrigada por sempre acreditarem no meu potencial.

Um agradecimento especial ao Gabriel, que esteve comigo nesse último ano me ajudando a não desistir e com muita paciência e amor me mostrou que tudo sempre se ajeita. Obrigada por sempre acreditar em mim.

À professora Andreia, que além de ser orientadora, sempre se preocupou e se colocou à disposição para qualquer coisa. Muito obrigada por essa amizade, pela paciência, pelos conhecimentos, auxílio e por nunca ter poupado esforços para realizarmos esse trabalho.

Ao professor Walter, por ter aceitado ser meu coorientador nesse projeto e sempre ter me auxiliado mesmo a distância. Obrigada pelas reuniões no Google meet e pelos ensinamentos sobre polímeros e fotodegradação.

As minhas queridas amigas do LAPACE: Crislaine, Chrys e Raimara que além de sempre estarem dispostas a me ajudar, tornaram esses últimos anos mais leves e divertidos. Agradeço também aos alunos de iniciação científica que me auxiliaram sempre que precisei, em especial ao Nortom, Pedro, Fernanda, Bárbara Perini, Bárbara Rosa e Gabriela.

Agradeço de coração a Victória, pela amizade de anos, por todas as idas para o vale e por ter me auxiliado sempre que precisei, principalmente para realizar as análises de infravermelho.

Sou extremamente grata a todos que me ajudaram desde o início do mestrado, mas principalmente durante a pandemia onde alguns serviços foram interrompidos. Por isso, meu muito obrigada a Juliana e a Marianne, alunas da professora Juliana que sempre se disponibilizaram e me auxiliaram na utilização do moinho criogênico.

Agradeço ao professor Edilson por ter realizado as análises de adsorção e dessorção de nitrogênio. Agradeço também ao Professor Anderson por ter realizado as análises de difração de raio X e a equipe do LAMAS pela realização das análises de ângulo de contato.

Gostaria de agradecer também as seguintes instituições pelo suporte financeiro: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA).

Por fim, deixo aqui o meu agradecimento especial a todos que me auxiliaram e fizeram parte do desenvolvimento desse trabalho.

*O cientista não é o homem  
que fornece as verdadeiras res-  
postas, é quem faz as verdadeiras  
perguntas.*

*Claude Lévi-Strauss*

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO MESTRADO

### Artigos publicados em primeira autoria

Lara, L.Z., Bertoldi, C., Alves, N. M., Fernandes, A. N., 2021. Sorption of endocrine disrupting compounds onto polyamide microplastics under different environmental conditions: Behaviour and mechanism. *Sci. Total Environ.*, 796, 148983. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148983>

### Artigos publicados em colaboração

Bertoldi, C., Lara, L.Z., Gomes, A.A., Fernandes, A.N., 2021. Microplastic abundance quantification via a computer-vision-based chemometrics-assisted approach. *Microchem. J.* 160, 105690. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105690>

Bertoldi, C., Lara, L.Z., Mizushima, F.A.D.L., Martins, F.C.G., Battisti, M.A., Hinrichs, R., Fernandes, A.N., 2020. First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake. *Sci. Total Environ.* 143503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143503>

Fernandes, A.N.; Bertoldi, C.; Lara, L.; Stival, J.; Jéssica; Alves, N.; Cabrera, P.; Grassi, M. T. Microplastics in Latin America ecosystems: A critical review of current stage and research needs. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, 1-24, 2022. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20220018>

### Capítulo de livro

Bertoldi, C.; Lara, L.; Gomes, R. de S., Rosa, B.; Fernandes, A.N. Microplásticos em Sistema de Água Doce: Eficiência das Estações de Tratamento e Presença em Águas de Abastecimento Público.



## **RESUMOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRES- SOS**

Lara, L. Z.; Bertoldi, C.; Alves, n. M.; Martins F. C. G.; Fernandes, A. N. **43ª Reunião Anual Virtual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) (2020)**. (Pôster)

Bertoldi, C.; Martins F. C. G.; Lara, L. Z.; Fernandes, A. N. **43ª Reunião Anual Virtual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) (2020)**. (Pôster)

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Processos de degradação de plásticos em ambientes aquáticos. ...	24
<b>Figura 2:</b> Processo de ozonólise de alcenos. ....	27
<b>Figura 3:</b> Pontes de hidrogênio entre as cadeias da poliamida 6. ....	27
<b>Figura 4:</b> Fontes de microplásticos primários e secundários. ....	32
<b>Figura 5:</b> Representação das regiões cristalina e amorfa de polímeros semicristalinos. ....	39
<b>Figura 6:</b> Mecanismos de interação entre os microplásticos e contaminantes ambientais. ....	43
<b>Figura 7:</b> Imagens da câmara de envelhecimento. ....	48
<b>Figura 8:</b> Microplásticos de poliamida prístinos e degradados por 96 h. ....	55
<b>Figura 9:</b> Espectros de FTIR-ATR dos microplásticos prístinos e degradados. ....	56
<b>Figura 10:</b> Padrão de XRD dos microplásticos de poliamida prístinos e degradados. ....	57
<b>Figura 11:</b> Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> para os microplásticos (a) prístinos e (b) degradados. ....	58
<b>Figura 12:</b> Dosagem dos microplásticos de poliamida prístino em meio UP. ...	59
<b>Figura 13:</b> Efeito do tempo de contato na eficiência de sorção dos CDE nos microplásticos de poliamida prístino em (a) UP, (b) AMA, (c) AF e (d) AF/AMA. A seta preta indica t = 2h. ....	60
<b>Figura 14:</b> Efeito do tempo de contato na eficiência de sorção do E3 nos microplásticos de poliamida degradados em (a) UP e (b) AF. ....	60
<b>Figura 15:</b> Eficiência de sorção no equilíbrio para cada CDE nos meios UP, AMA, AF e AF/AMA. ....	61
<b>Figura 16:</b> Eficiência de sorção no equilíbrio para o E3 em UP e AFW. ....	63
<b>Figura 17:</b> Cinética de sorção dos CDE nos microplásticos prístinos. As figuras representam os estudos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. ....	66
<b>Figura 18:</b> Cinética de sorção de E3 nos microplásticos degradados em (a) UP e (b) AF. ....	67

<b>Figura 19:</b> Cinética de difusão intrapartícula para a sorção dos CDE em microplásticos prístinos. As figuras representam os estudos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP, (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. ....	69
<b>Figura 20:</b> Cinética de difusão intrapartícula para a sorção de E3 em microplásticos degradados em (a) UP e (b) AF.....	71
<b>Figura 21:</b> Gráfico de Boyd para a sorção dos CDE em microplásticos prístinos. As figuras representam os estudos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP, (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA.....	73
<b>Figura 22:</b> Gráfico de Boyd para a sorção do E3 nos microplásticos de poliamida degradados em (a) UP e (b) AF. ....	74
<b>Figura 23:</b> Eficiência de sorção de CDE em microplásticos de poliamida prístinos sob (a) UP, (b) AMA, (c) AF e (d) AF/AMA.....	75
<b>Figura 24:</b> Eficiência de sorção do E3 em microplásticos de poliamida degradados em (a) UP e AF.....	76
<b>Figura 25:</b> Isotermas não lineares de Freundlich, Langmuir e Hill para a sorção nos microplásticos de poliamida prístinos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP, (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. ....	78
<b>Figura 26:</b> Isotermas não lineares de Freundlich, Langmuir e Hill para a sorção de E3 nos microplásticos degradados para (a) UP e (b) AF. ....	80
<b>Figura 28:</b> Interações de sorção sugeridas entre microplásticos de poliamida e 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3). ....	83

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1:</b> Etapa de início da degradação de poliamida pela radiação UV .	28
<b>Esquema 2:</b> Etapa de propagação da degradação de poliamida pela radiação UV .....	29
<b>Esquema 3:</b> Formação e hidrólise dos grupos imida.....	30
<b>Esquema 4:</b> Mecanismo de Russel para terminação via radicais peróxido.....	30

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Propriedades físico-químicas dos CDE estudados .....	47
<b>Tabela 2:</b> Composição química da água do mar artificial (AMA). .....	50
<b>Tabela 3:</b> Modelos cinéticos e isotérmicos utilizados nesse estudo. ....	53
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros cinéticos para a sorção dos CDE nos microplásticos pristinos para as diferentes matrizes. ....	65
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros cinéticos para a sorção do E3 nos microplásticos degradados nas matrizes UP e AF.....	67
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros de difusão intrapartícula para a sorção dos CDE nos microplásticos pristinos nas diferentes matrizes. ....	70
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros de difusão intrapartícula para a sorção do E3 nos microplásticos degradados.....	71
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros para as isotermas de sorção dos CDE nos microplásticos de poliamida pristinos nas diferentes matrizes.....	79
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros para as isotermas de sorção do E3 nos microplásticos degradados. ....	80

## Símbolos e Abreviaturas

- $\alpha$  – Constante de Elovich  
 $\beta$  – Constante de Elovich  
ACN – Acetonitrila  
AIC – Critério de Informação de Akaike  
ANOVA – Análise de variância unilateral  
AF – Água com ácido fúlvico  
AF/AMA – Água do mar artificial com ácido fúlvico  
AMA – Água do mar artificial  
BET – Brunauer, Emmett e Teller  
 $B_t$  – Constante de Boyd  
C – Constante do modelo de intrapartícula  
 $C_e$  – Concentração no equilíbrio  
 $C_i$  – Concentração inicial  
 $C_s$  – Concentração sorvida  
 $C_t$  – Concentração no tempo t  
XRD – Difração de raios X  
CDE – Compostos desreguladores endócrinos  
E2 – 17 $\beta$ -estradiol  
E3 – Estriol  
EE2 – 17 $\alpha$ -etinilestradiol  
EUA – Estados Unidos da América  
FTIR-ATR – Infravermelho com transformada de *Fourier* em modo de reflectância total atenuada  
HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
 $k_1$  – Taxa de reação do modelo de pseudo primeira ordem  
 $k_2$  – Taxa de reação do modelo de pseudo segunda ordem  
 $K_a$  – Constante de ionização ácida  
 $K_F$  – Constante de Freundlich  
 $K_H$  – Constante de Hill  
 $k_i$  – Constante do modelo de intrapartícula  
 $K_L$  – Constante de Langmuir  
 $K_{ow}$  – Coeficiente de partição octanol-água

m – Massa  
n – Número de dados experimentais  
 $n_F$  – Constante de Freundlich  
 $n_H$  – Coeficiente cooperativo de Hill  
p – Número de parâmetros dos modelos  
PA – Poliamida  
PCB – Bifenil policlorados  
PE – Polietileno  
 $pH_{pcz}$  – Ponto de carga zero  
PP – Polipropileno  
PS – Poliestireno  
 $q_e$  – Quantidade sorvida no equilíbrio  
 $Q_m$  – Capacidade sorvida máxima  
 $Q_{max}$  – Máxima saturação de sorção de Hill  
 $q_t$  – Quantidade sorvida no tempo t  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
SISH – Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas  
T – Temperatura  
t – Tempo  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
UP – Água ultrapura  
UV – Ultravioleta  
V – Volume

## Resumo

Microplásticos de poliamida são comumente encontrados em ambientes aquáticos e podem atuar como vetores de diferentes contaminantes. Nesse sentido é de extrema importância compreender os mecanismos e a influência de fatores ambientais na interação entre contaminantes e microplásticos. Os compostos desreguladores endócrinos (CDE) são uma classe de contaminantes emergentes amplamente detectados em corpos hídricos e possuem potencial para interagir com os microplásticos presentes no meio. Em vista desses aspectos, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar o comportamento de sorção de três CDE, 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), 17 $\beta$ -estradiol (E2) e estriol (E3), em microplásticos de poliamida em condições ambientais simuladas. Para melhor compreender os mecanismos e como as condições ambientais influenciam na interação entre microplásticos de poliamida e os CDE, foram estudados microplásticos prístinos e fotodegradados, bem como a presença de matéria orgânica dissolvida e salinidade no meio. Os resultados sugeriram que o processo de sorção do E3 é afetado pela degradação dos microplásticos, o que se deve a introdução de grupos oxigenados na superfície do polímero. Apesar da mudança de hidrofobicidade dos microplásticos de poliamida, outras características como área superficial e cristalinidade mantiveram-se inalteradas após a fotodegradação, sugerindo que estas características são mais estáveis e devem sofrer modificações apenas com maiores tempos de exposição. Além disso, a presença de matéria orgânica e salinidade também afetaram a sorção dos três CDE, onde foram observados tanto efeitos positivos quanto negativos. A cinética revelou que o processo de sorção ocorre em várias etapas e que a taxa de sorção do transporte de moléculas de CDE da fase líquida para a sólida dos microplásticos é maior do que o processo de difusão intrapartícula. A capacidade de sorção dos CDE atingiu valores máximos de 82% para E2, 90% para EE2 e 56% para E3. Uma relação positiva foi encontrada entre a hidrofobicidade dos microplásticos de poliamida e o Log  $K_{ow}$  de CDE, mostrando um papel importante das interações hidrofóbicas no processo de sorção nos microplásticos prístinos. Essas interações também foram importantes na sorção dos microplásticos degradados que tiveram uma maior afinidade com as moléculas de água do meio. Além disso, ligações de hidrogênio e ligação dos contaminantes e matéria orgânica aos microplásticos através de pontes também foram sugeridas. Os resultados mostram que a salinidade e matéria orgânica podem ter uma grande influência sobre a sorção e o transporte de CDE no ambiente aquático e representam um risco para os ecossistemas aquáticos.

**Palavras-chave:** microplásticos, sorção, fotodegradação, salinidade, matéria orgânica dissolvida.



## Abstract

Polyamide microplastics are commonly found in aquatic environments and can act as vectors for different contaminants. In this sense, it is extremely important to understand the mechanisms and the influence of environmental factors on the interaction between contaminants and microplastics. Endocrine disrupting compounds (EDC) are a class of emerging contaminants widely detected in water bodies and have the potential to interact with microplastics. In view of these aspects, the aim of this research was to evaluate the sorption behavior of three EDC, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2), 17 $\beta$ -estradiol (E2) and estriol (E3), in polyamide microplastics under simulated environmental conditions. To better understand the mechanisms and how environmental conditions influence the interaction between polyamide microplastics and EDC, pristine and photodegraded microplastics were studied, as well as the presence of dissolved organic matter and salinity of the medium. The results suggest that the E3 sorption process is affected by the degradation of microplastics, which is due to the introduction of oxygenated groups on the polymer surface. Despite the change in hydrophobicity of polyamide microplastics, other characteristics such as surface area and crystallinity remained unchanged after photodegradation, suggesting that these characteristics are more stable and should only undergo changes with longer exposure times. In addition, the presence of organic matter and salinity also affected the sorption of the three EDC, where both positive and negative effects were observed. The kinetics revealed that the sorption process occurs in several steps and that the sorption rate of the transport of EDC molecules from the liquid to the solid phase of microplastics is higher than the intraparticle diffusion process. The sorption capacity of EDC reached maximum values of 82% for E2, 90% for EE2 and 56% for E3. A positive relationship was found between the hydrophobicity of polyamide microplastics and the Log  $K_{ow}$  of EDC, showing an important role of hydrophobic interactions in the sorption process in pristine microplastics. These interactions were also important in the sorption of degraded microplastics that had a greater affinity to water molecules. In addition, hydrogen bonding and binding of contaminants and organic matter to microplastics through bridges have also been suggested. The results show that salinity and organic matter can have a major influence on the sorption and transport of EDC in the aquatic environment and pose a risk to aquatic ecosystems.

**Keywords:** microplastic, sorption, photodegradation, salinity, dissolved organic matter.

# Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>20</b>
<b>2. Objetivo e questões científicas</b> .....	<b>22</b>
2.1. Objetivo geral .....	22
2.2. Questões científicas .....	22
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1. Plásticos no meio ambiente</b> .....	<b>23</b>
3.1.1. Degradação dos plásticos .....	24
3.1.2. Fotodegradação da poliamida .....	27
<b>3.2. Microplásticos no meio ambiente</b> .....	<b>31</b>
3.2.1. Tipos e fontes de microplásticos .....	31
3.2.2. Ocorrência, transporte e destino .....	34
3.2.3. Efeitos adversos e toxicidade.....	36
<b>3.3. Propriedades dos microplásticos que influenciam a sorção de contaminantes orgânicos</b> .....	<b>38</b>
3.3.1. Características físicas .....	38
3.3.2. Características químicas .....	39
3.3.3. Aditivos endógenos .....	40
<b>3.4. Interação entre contaminantes orgânicos e microplásticos</b> .....	<b>40</b>
3.4.1. Características dos contaminantes orgânicos que afetam a interação .....	40
3.4.2. Compostos desreguladores endócrinos.....	41
3.4.3. Mecanismos de interação.....	42
<b>3.5. Efeito dos fatores ambientais na interação entre microplásticos e contaminantes orgânicos</b> .....	<b>44</b>
3.5.1. Salinidade.....	44
3.5.2. Matéria orgânica dissolvida .....	44
3.5.3. pH .....	45
3.5.4. Outros fatores .....	45
<b>4. Parte Experimental</b> .....	<b>47</b>
4.1. Materiais e reagentes .....	47
4.2. Degradação dos microplásticos .....	48
4.3. Caracterização dos microplásticos .....	49
4.4. Condições ambientais simuladas .....	49
4.5. Experimentos de sorção .....	50
4.6. Tratamento de dados.....	52
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>54</b>
5.1. Caracterização da poliamida antes e após fotodegradação .....	54
5.2. Estudos de interação.....	58

5.2.1. Avaliação da dosagem dos microplásticos .....	58
5.2.2. Efeito do tempo de contato.....	59
5.2.3. Efeito da concentração.....	74
<b>5.3. Mecanismos de sorção .....</b>	<b>81</b>
<b>6. Conclusões e considerações finais.....</b>	<b>85</b>
<b>Referências .....</b>	<b>86</b>

## 1. Introdução

As características únicas dos plásticos os tornaram indispensáveis para a sociedade e com isso a sua produção tem crescido exponencialmente com o passar dos anos<sup>1</sup>. No entanto, o uso desenfreado e o mal gerenciamento de resíduos plásticos acarretou um crescente acúmulo desses materiais no meio ambiente. Uma vez descartados, esses materiais plásticos sofrem transformações morfológicas e químicas devido à ação de fatores físicos, químicos e biológicos<sup>2-4</sup>. Esses processos são responsáveis pela sucessiva quebra dos plásticos em fragmentos de tamanhos menores como mesoplásticos (5–25 mm), microplásticos (0,001–5 mm) e até nanoplásticos (< 0,001 mm)<sup>5-9</sup>. Recentemente, os microplásticos se tornaram o foco de vários estudos sendo detectados em diversos compartimentos como águas superficiais, subterrâneas, oceanos, sedimentos, solos e ar<sup>10-19</sup>. Essas partículas podem afetar a biodiversidade e são consideradas uma ameaça emergente à saúde humana, uma vez que já foram encontradas nos tecidos do pulmão humano<sup>20-22</sup>. Devido as propriedades morfológicas e químicas dos microplásticos, eles podem atuar como vetores de contaminantes nos sistemas aquáticos. Os microplásticos podem interagir com esses contaminantes e serem transportados pelos sistemas de água salgada e de água doce, bem como lixiviar para os corpos hídricos os produtos químicos incorporados durante sua fabricação<sup>23</sup>.

Como uma classe particular de contaminantes ambientais, os compostos desreguladores endócrinos (CDE) são comumente encontrados na água e podem causar grandes danos, mesmo em baixas concentrações, afetando os sistemas neurológico, imunológico e reprodutivo de animais, como ratos<sup>24</sup>, girinos<sup>25</sup> e crustáceos<sup>26</sup>. A coexistência desses contaminantes ambientais e microplásticos nos sistemas aquáticos sugere a existência da interação entre eles. Dentre os tipos mais comuns de microplásticos encontrados em ambientes aquáticos estão o polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) e poliamida (PA)<sup>27</sup>. Os mecanismos envolvidos na interação variam de acordo com o material polimérico, onde há a possibilidade de ocorrer interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ligações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , Van der Waals etc. A interação entre contaminantes e microplásticos será influenciada por diversos fatores ambientais, desde as mudanças morfológicas e químicas derivadas dos

processos de intemperismo, às mudanças do meio aquático como a concentração de matéria orgânica, salinidade, pH e temperatura.

Dentre os fatores mais importantes estão a matéria orgânica e a salinidade. Diferentes sistemas aquáticos apresentarão uma ampla variedade de salinidade e matéria orgânica, assim, é esperado que os contaminantes ambientais apresentem diferentes comportamentos de sorção quando submetidos a diferentes condições aquáticas. Os mecanismos de interação que envolvem os microplásticos e esses compostos ainda são pouco conhecidos, sendo de extrema importância a realização de estudos para melhor compreender o papel e as vias desses contaminantes no meio ambiente.

## **2. Objetivo e questões científicas**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo geral principal consiste em avaliar o comportamento de sorção de três desreguladores endócrinos (E2, EE2 e E3) em microplásticos de poliamida prístinos e fotodegradados em condições ambientais simuladas.

### **2.2. Questões científicas**

Para atingir o objetivo geral desse trabalho foram formuladas algumas questões científicas para essa dissertação de mestrado, como:

- A fotodegradação da poliamida influencia na sorção dos desreguladores endócrinos?
- A salinidade e a matéria orgânica são fatores ambientais que interferem no processo de sorção?
- É possível detectar os principais mecanismos envolvidos no processo de sorção dos microplásticos com os desreguladores endócrinos?

### 3. Revisão Bibliográfica

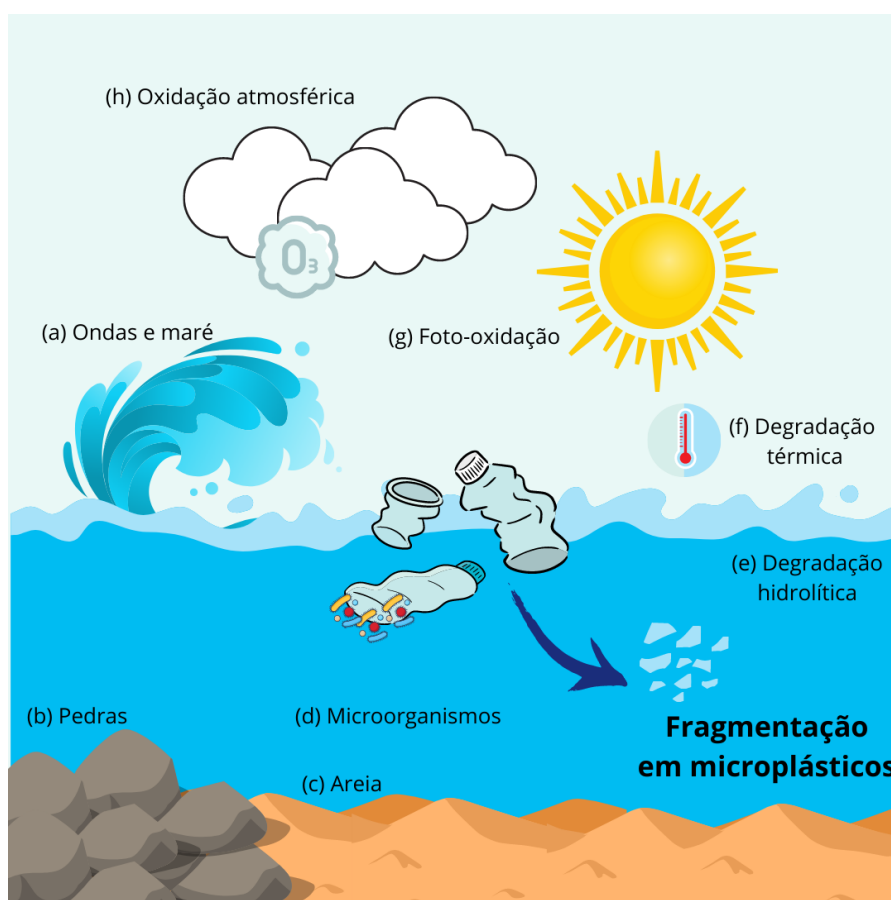
#### 3.1. Plásticos no meio ambiente

A produção de plásticos cresceu exponencialmente desde o início de sua fabricação na década de 50, sendo produzido mais de 9,2 bilhões de toneladas até 2017<sup>28</sup>. A grande versatilidade dos materiais plásticos e suas propriedades únicas os tornaram amplamente utilizados nos mais diversos setores das indústrias de embalagens, automotiva, agricultura, têxtil, entre outras, chegando a uma produção de 367 milhões de toneladas só em 2020<sup>1</sup>. No Brasil cerca de 34,8% dos plásticos produzidos em 2018 foram destinados a setores em que os produtos possuíam tempo de vida útil inferior a 1 ano, acarretando em uma grande geração de resíduo plástico no país<sup>29</sup>. O grande consumo de plástico no país tornou o Brasil o quarto país que mais gera resíduo plástico no mundo com cerca de 11,3 milhões de toneladas por ano, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia<sup>28</sup>.

O destino desse resíduo plástico nem sempre é a reciclagem, de fato, no mundo, é estimado que apenas 9% do resíduo plástico seja reciclado, sendo o restante destinado a incineração, aterros sanitários ou descartados no meio ambiente<sup>30</sup>. É estimado que aproximadamente 80% dos detritos plásticos nos compartimentos ambientais tenham origem de fontes terrestres, uma vez que devido ao descarte inadequado, esses materiais são transportados pelo ar e pela água da chuva até chegar em corpos hídricos como rios e lagos<sup>31,32</sup>. O rio Amazonas, por exemplo, é um dos vinte rios mais poluidores do mundo contribuindo com cerca de 63.800 toneladas de resíduos plásticos para o oceano anualmente<sup>33</sup>. Esses resíduos, muitas vezes, acabam sendo transportados pelas correntes marinhas, podendo se acumular em certos pontos dos oceanos formando as chamadas *ilhas de plásticos*<sup>34,35</sup>. Uma vez no meio ambiente, esses materiais acabam sendo de difícil remoção e apesar de existirem dispositivos sendo desenvolvidos para a remoção de plásticos dos oceanos, estimativas demonstram que mesmo utilizando diversos dispositivos em 2150 apenas 5% do plástico terá sido recuperado<sup>36</sup>. Além disso, devido a condições ambientais sofridas por esses materiais plásticos, muitos devem se deteriorar e acabar fragmentando em partículas menores ao longo do tempo.

### 3.1.1. Degradação dos plásticos

Diversos mecanismos influenciam na degradação dos plásticos no ambiente aquático e eles podem ser divididos em degradação física, química e biológica. A degradação física está relacionada com as forças mecânicas externas. No meio ambiente essas forças são provenientes dos ventos, ondas e marés (**Figura 1a**) que causam a colisão e a abrasão do material plástico como as pedras e areia (**Figura 1b e c**)<sup>37,38</sup>. No entanto, as propriedades do polímero também irão influenciar na fragmentação deles. Plásticos que possuem temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) acima da temperatura ambiente irão se comportar como plásticos vítreos que são relativamente mais duros e frágeis que os plásticos borrachosos<sup>37,39,40</sup>. Além disso, plásticos que apresentam altos valores de alongamento de ruptura tendem a não ser susceptíveis a degradação física comparados àqueles que possuem baixos valores de alongamento de ruptura. No entanto, o contínuo estresse nos materiais poliméricos eventualmente causará a cisão das cadeias e sua fragmentação<sup>38,41</sup>.



**Figura 1:** Processos de degradação de plásticos em ambientes aquáticos.



O processo de biodegradação dos plásticos está relacionado com a presença de micro-organismos que crescem na superfície e/ou no interior dos plásticos e pode resultar na deterioração desses materiais (**Figura 1d**). Esses micro-organismos, incluindo bactérias e fungos, agem por meios mecânicos, químicos e/ou enzimáticos<sup>41,42</sup>. Alguns secretam um material polimérico extracelular que pode infiltrar nas estruturas porosas do material, alterando as propriedades do polímero e causando a quebra de sua estrutura molecular<sup>38,42</sup>. Por outro lado, micro-organismos como bactérias de enxofre e alguns fungos podem secretar ácidos que irão causar efeitos deteriorantes em certos polímeros<sup>38</sup>. Além disso, devido ao tamanho dos plásticos ser maior que os micro-organismos, geralmente ocorre primeiro a clivagem das cadeias poliméricas (por enzimas ou processos abióticos) criando produtos de baixo peso molecular (e.g. monômeros e oligômeros) que possivelmente irão ser absorvidos e metabolizados pelos micro-organismos<sup>41,43</sup>.

A degradação química, por outro lado, está relacionada principalmente com a degradação hidrolítica, degradação térmica, fotodegradação e oxidação atmosférica (**Figura 1e, f, g e h**). No ambiente aquático, plásticos podem sofrer degradação hidrolítica (*i.e.* hidrólise) (**Figura 1e**). A tendência de um plástico ser decomposto em meio aquoso depende da presença de ligações covalentes hidrolisáveis na cadeia polimérica (e.g. grupos éster, éter, anidrido, amida, etc)<sup>44</sup>. Temperatura, pH e tempo de reação são alguns dos fatores mais importantes em relação a hidrólise de plásticos. Altas concentrações de H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> no ambiente aquático podem catalisar a degradação dos plásticos acelerando a hidrólise<sup>41</sup>. A hidrólise de polímeros semicristalinos ocorre geralmente a partir da difusão da água nas regiões amorfas com subsequente clivagem hidrolítica dos grupos funcionais, ocorrendo então a clivagem da cadeia polimérica com formação de pequenos oligômeros<sup>45</sup>. Plásticos com estruturas moleculares mais organizadas (*i.e.* mais cristalinos) dificultam a difusão das moléculas de água, limitando a degradação hidrolítica<sup>42</sup>.

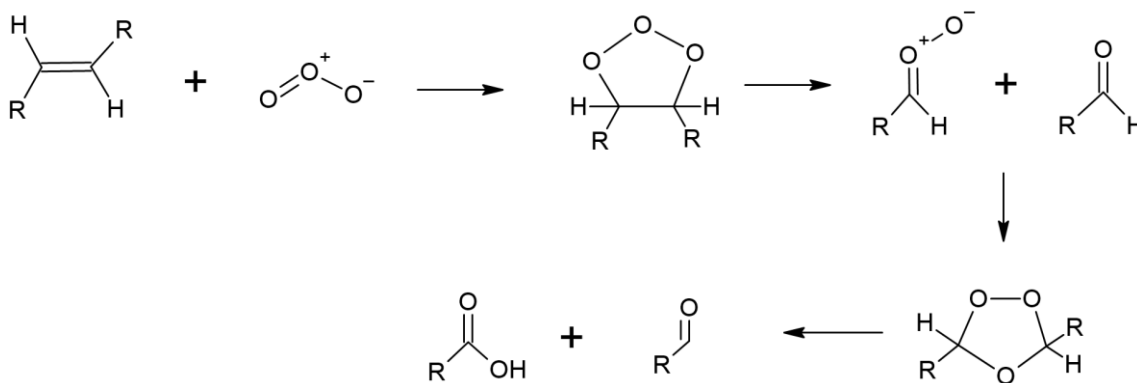
A degradação térmica (**Figura 1f**) ocorre devido a energia proveniente de temperaturas elevadas podendo causar reações termo-oxidativas nos plásticos<sup>41</sup>. Essa degradação leva à quebra da estrutura polimérica, causando deterioração do polímero, além de alterar suas propriedades como a cristalinidade, resistência e coloração<sup>44</sup>. Quando ocorre absorção do calor suficiente as cadeias

do polímero podem sofrer clivagem gerando radicais que podem reagir com o oxigênio produzindo hidroperóxidos, semelhante ao processo da fotodegradação<sup>41</sup>. No meio ambiente, no entanto, é improvável que ocorra a degradação térmica devido à alta temperatura necessária nesse processo. Porém, pode ocorrer a fotodegradação acelerada pela temperatura, principalmente em locais como praias e calçadas que são expostas diretamente à luz solar e acabam tendo temperaturas mais elevadas<sup>41</sup>.

A maior causa de degradação de plásticos no meio ambiente é a foto-oxidação causada pela radiação solar ultravioleta (UV) (**Figura 1g**) que facilita a oxidação da superfície dos plásticos tornando-os mais fracos e quebradiços<sup>37</sup>. A fotodegradação desses plásticos envolve reações fotolíticas que dependem da existência de cromóforos no polímero com absorção no espectro solar<sup>44,46</sup>. As radiações UVB (290-315 nm) e UVA (315-400 nm) são as principais responsáveis pelo processo de fotodegradação<sup>41</sup>. A foto-oxidação pode ser iniciada a partir de grupos funcionais (cromóforos) não ligados ou parcialmente ligados a cadeia polimérica que são provenientes de impurezas durante a fabricação do material (e.g. resíduo de catalisador, aditivos, metais dos equipamentos etc), a partir dos cromóforos existentes na estrutura molecular do polímero ou a partir de reações induzidas por oxigênio devido aos complexos de transferência de carga<sup>37,46,47</sup>. Este envelhecimento foto-oxidativo ocorre em três etapas: Iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação depende da absorção de energia UV pelas ligações insaturadas para quebrar as ligações químicas C-H da estrutura polimérica formando radicais livres. Na etapa de propagação os radicais livres formados reagem com o oxigênio para formar radicais peroxi e, assim, levando à cisão da cadeia e por último na etapa de terminação ocorre a formação de grupos funcionais contendo oxigênio (principalmente -CHO e C=O)<sup>48</sup>.

A degradação oxidativa (**Figura 1h**) é outro processo importante da degradação química de plásticos no meio ambiente. Em regiões urbanizadas, os altos níveis de atividade industrial e doméstica geram altos níveis de poluentes na atmosfera como o ozônio (O<sub>3</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) que são capazes de degradar certos polímeros<sup>38,41</sup>. As moléculas de ozônio podem reagir com a ligação insaturada (C=C) do polímero produzindo uma molécula instável que irá se decompor rapidamente resultando na clivagem das ligações duplas e conseqüentemente causando a quebra da cadeia do

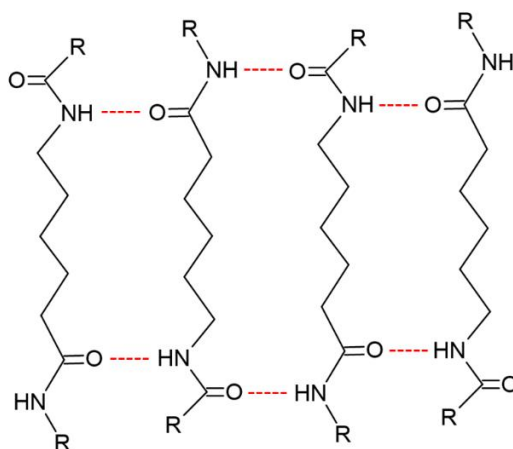
polímero (**Figura 2**). Mesmo em baixas concentrações na atmosfera, o ozônio pode promover uma maior degradação, acelerando o processo de envelhecimento dos plásticos<sup>44</sup>.



**Figura 2:** Processo de ozonólise de alcenos.

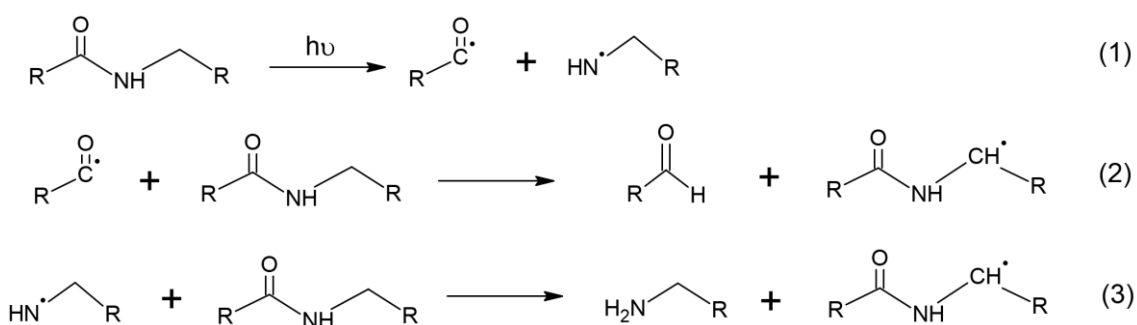
### 3.1.2. Fotodegradação da poliamida

A poliamida 6 está dentre os polímeros mais encontrados no meio ambiente<sup>27</sup>, pertence à família das poliamidas alifáticas e seu monômero possui dois grupos polares; N-H e C=O da amida. A polaridades desses grupos pode levar a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias (**Figura 3**), gerando uma alta resistência ao material polimérico<sup>49</sup>. Quando exposta a radiação UV, a poliamida pode sofrer reações de foto-oxidação, onde o oxigênio atmosférico, atacará as ligações covalentes do polímero, fazendo com que sejam gerados radicais livres que podem levar a quebra da cadeia<sup>44</sup>.



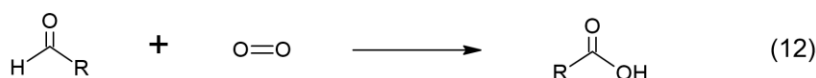
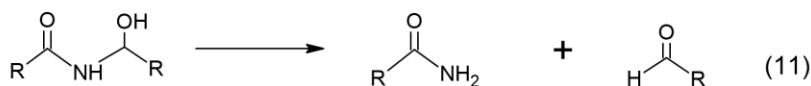
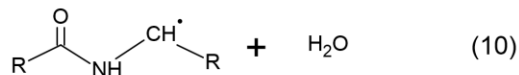
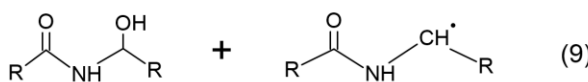
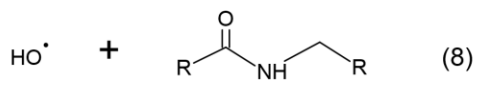
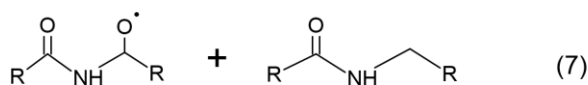
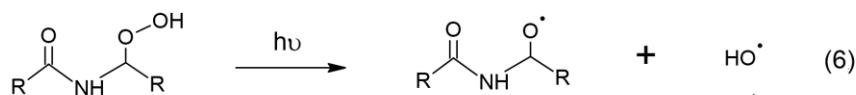
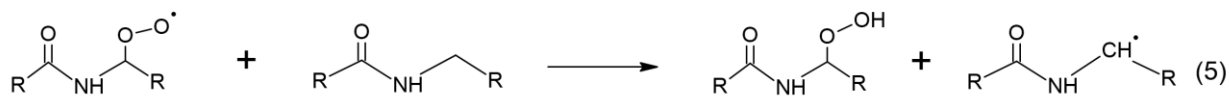
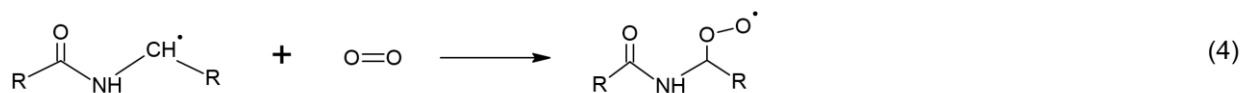
**Figura 3:** Pontes de hidrogênio entre as cadeias da poliamida 6.

O processo de foto-oxidação pode ser iniciado a partir de impurezas presentes no material polimérico como hidroperóxidos e metais ou pela presença de grupos cromóforos como o grupo carbonila<sup>50</sup>. A etapa inicial da foto-oxidação da poliamida em comprimento de onda de 254 nm pode ocorrer a partir da clivagem da ligação C-N do grupo amida (**1**), uma vez que essa ligação é a mais fraca da molécula (**Esquema 1**)<sup>50,51</sup>. Os radicais formados irão reagir com a molécula de poliamida, formando aminas, aldeídos e radicais primários de N-alquil amidas (**2**) e (**3**).



**Esquema 1:** Etapa de início da degradação de poliamida pela radiação UV (Baseado em Rabek 1995 e Stowe 1974).

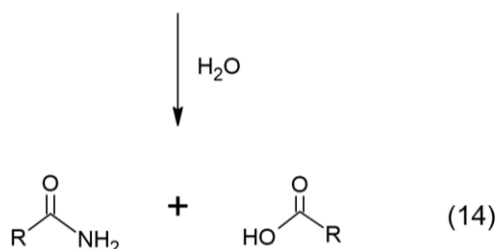
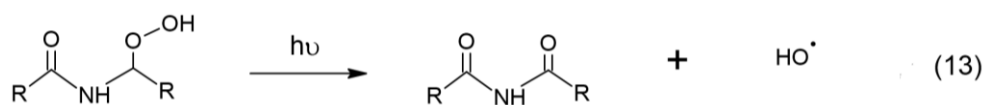
Na etapa de propagação (**Esquema 2**), os radicais primários formados irão reagir com o oxigênio molecular formando radicais peróxido (**4**). Esses radicais podem abstrair um átomo de hidrogênio da molécula de poliamida formando hidroperóxidos e um novo radical primário (**5**) que, por sua vez, poderá dar início a um novo ciclo de propagação<sup>52,53</sup>.



**Esquema 2:** Etapa de propagação da degradação de poliamida pela radiação UV (Baseado em Rabek 1995 e Stowe 1974).

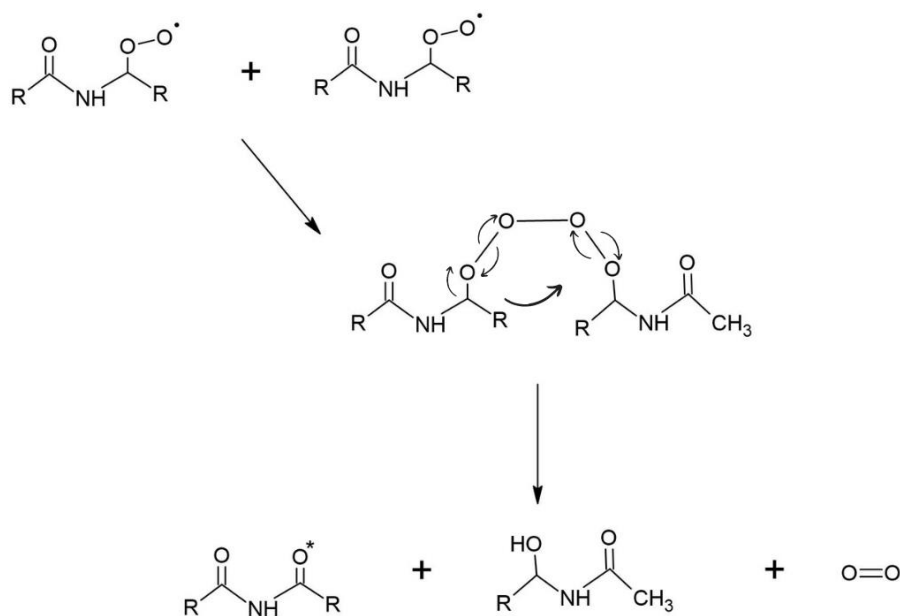
A quebra da cadeia ocorre quando há a decomposição do hidroperóxido, formando radicais alcóxi e hidroxí (6). Esses radicais podem então abstrair um hidrogênio do metileno da poliamida (7) e (8) formando novamente radicais primários (9) e (10). As subseqüentes reações (11) e (12) podem formar amidas, ácidos carboxílicos e aldeídos como produtos da fotodegradação da poliamida<sup>51</sup>. Em comprimentos de onda maiores que 300 nm, a foto-oxidação da poliamida ocorre a partir da formação de grupos hidroperóxidos e sua subseqüente fotólise em grupos imida (13) (Esquema 3)<sup>50</sup>. No entanto, os grupos imida são

extremamente foto lábeis e reagem com traços de água formados durante a degradação e são completamente hidrolisados **(14)**<sup>50</sup>.



**Esquema 3:** Formação e hidrólise dos grupos imida (Baseado em Rabek 1995 e Stowe 1974).

As reações de terminação da foto-oxidação da poliamida também podem ocorrer a partir da combinação de dois radicais para a formação de produtos não radicais. Na presença de ar suficiente, que normalmente é o caso para a degradação de polímeros a longo prazo, algumas das reações de terminação ocorrem devido a recombinação de dois radicais peróxido<sup>46</sup>. Essa reação pode ocorrer de acordo com o mecanismo de Russel (**Esquema 4**), resultando na formação de uma carbonila, um álcool e uma molécula de oxigênio<sup>46,54</sup>.



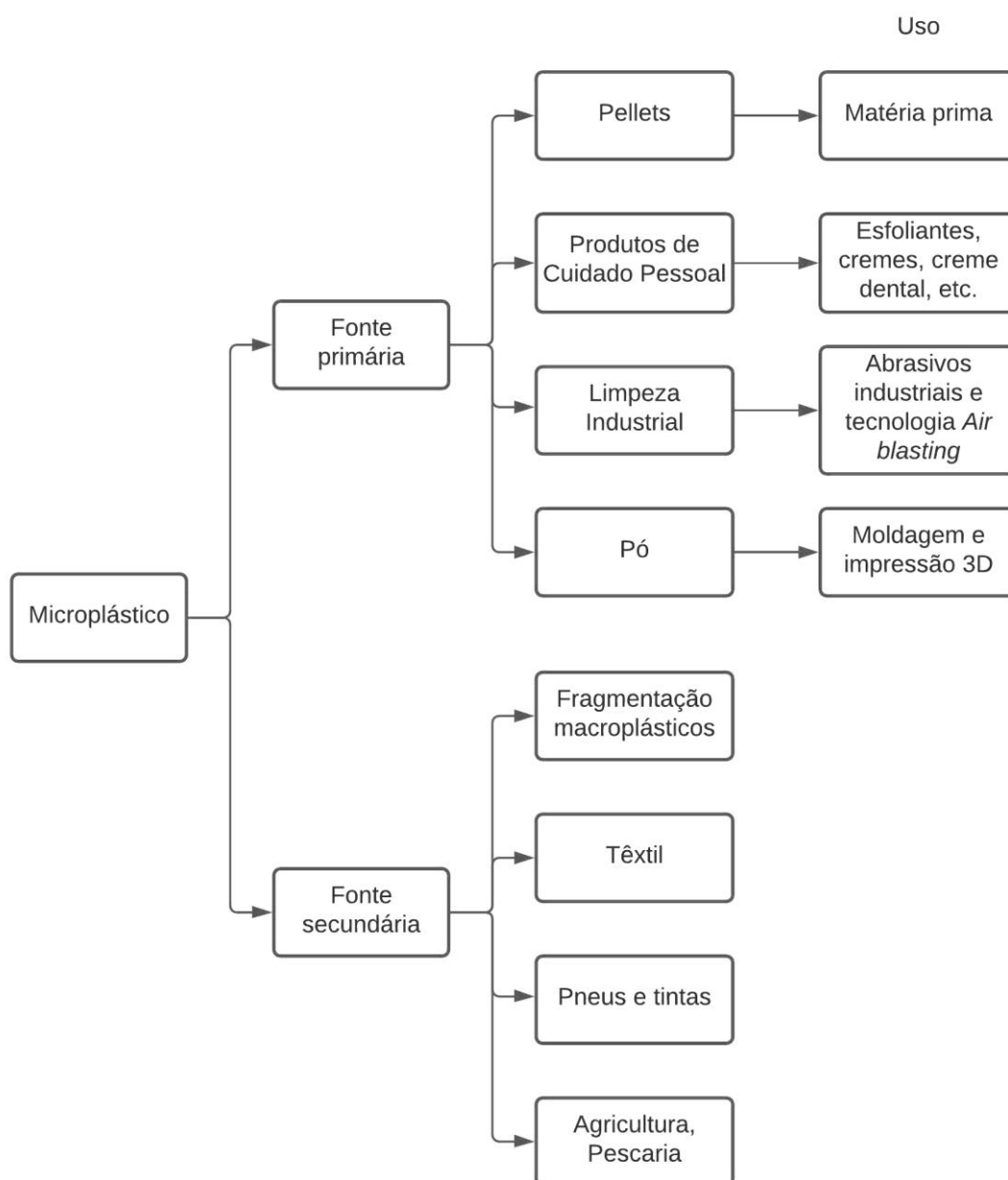
**Esquema 4:** Mecanismo de Russel para terminação via radicais peróxido (Baseado em Nakano 1976).

## 3.2. Microplásticos no meio ambiente

### 3.2.1. Tipos e fontes de microplásticos

Microplásticos podem ser originados de fontes primárias e secundárias. Microplásticos provenientes de fontes primárias são aqueles que foram produzidos intencionalmente em tamanhos pequenos para determinadas aplicações (**Figura 4**). A forma mais comum e conhecida de microplásticos primários são as resinas plásticas (*i.e.* pellets) que geralmente possuem tamanhos em torno de 5 mm<sup>55</sup>. Os pellets são produzidos mundialmente na indústria plástica como matéria prima, principalmente, para a transformação de termoplásticos<sup>38</sup>. Uma vez produzidos, os pellets são transportados para as indústrias de transformados plásticos onde o produto final será moldado ou extrusado<sup>56</sup>. No entanto, durante toda cadeia de produção dessas resinas, há a possibilidade de perdas de pellets que podem acabar entrando em diversos compartimentos ambientais.

Os *microbeads*, partículas geralmente esféricas com tamanhos entre 1 µm e 1 mm, são fabricados nesses tamanhos como produto. São amplamente aplicados na indústria de cosméticos como abrasivos dérmicos em cremes, esfoliantes em sabonetes, clareadores dentais nos cremes/géis dentais (**Figura 4**), além de também serem aplicados para o controle de viscosidade, opacidade e para a formação de filmes nesses produtos<sup>38</sup>. Ao contrário dos pellets que acabam entrando no meio ambiente geralmente de forma acidental, os *microbeads* utilizados nesses produtos irão ser descartados diretamente no esgoto doméstico após sua utilização, chegando nas estações de tratamento, onde, devido ao seu tamanho reduzido, muitas vezes não são removidos<sup>38,57,58</sup>.



**Figura 4:** Fontes de microplásticos primários e secundários.

Outro tipo de microplástico primário refere-se aos pequenos grânulos plásticos, comumente de tamanhos entre 0,2 e 2 mm, utilizados nas tecnologias de jateamento de ar (*air blasting*) e abrasivos industriais (**Figura 4**) para limpeza de ferrugem, tintas e outros contaminantes de superfícies de aços (e.g. navios, engrenagens e máquinas)<sup>57,58</sup>. Essas partículas são utilizadas como abrasivos até diminuírem de tamanho e perderem eficiência e podem acabar entrando nos



corpos hídricos através do esgoto industrial e doméstico<sup>58</sup>. Além disso, recentemente, a aplicação de partículas plásticas em pós tem ganhado destaque tanto para a moldagem de materiais quanto para a utilização em impressoras 3D (**Figura 4**), porém esses materiais podem ser facilmente emitidos durante o processo e devido a sua forma (pó fino) podem acabar sendo transportados pelo ar até os corpos hídricos<sup>59,60</sup>.

Em contrapartida aos microplásticos primários, os microplásticos proveniente de fontes secundária apresentam uma característica em comum: são derivados de materiais plásticos maiores. Vários fatores podem ocasionar o processo de degradação dos plásticos, que devido ao seu descarte inadequado, se encontram no meio ambiente. Foto-oxidação, abrasão física, temperatura, pH, presença de micro-organismos e salinidade são alguns dos fatores que irão influenciar as mudanças nas propriedades dos plásticos e sua degradação<sup>37</sup>.

A fonte mais conhecida e visível de microplásticos secundários é a fragmentação dos macropelásticos (**Figura 4**) expostos aos processos de intemperismo no meio ambiente, os quais fragmentam-se em partículas menores. Porém, outras fontes podem contribuir significativamente para a geração de microplásticos secundários. A indústria têxtil, por exemplo, utiliza uma variedade de fibras na sua produção (*i.e.* naturais, sintéticas e semissintéticas). Nas últimas décadas, houve um crescente uso de materiais sintéticos na produção dos têxteis e hoje, diversas roupas de vestuário, tapetes e estofados são compostos por estas fibras<sup>61</sup>. Microfibras têxteis são comumente encontradas em concentrações maiores que fragmentos plásticos em corpos hídricos<sup>62,63</sup> e um dos maiores responsáveis pela liberação dessas fibras para o ambiente aquático é a lavagem mecânica dos vestuários<sup>64,65</sup>. Mais de 1900 fibras podem ser liberadas durante a lavagem de uma peça de vestuário<sup>65</sup> e muitas vezes não são completamente removidas nas estações de tratamento de esgoto ou são descartadas junto com o efluente doméstico diretamente nos corpos hídricos.

Outra fonte de microplásticos secundários está relacionado com a fabricação, desgaste e reciclagem dos pneus (**Figura 4**)<sup>66</sup>. Pneus de carro geralmente são compostos de borracha natural e borracha sintética (*e.g.* borracha de estireno-butadieno), onde conforme ocorre o contato do pneu com a estrada são produzidas partículas pequenas desse material<sup>67</sup>. Uma vez produzidas, as partículas de pneus podem ser transportadas pelo vento ou até mesmo escoados

pela água das chuvas até os corpos hídricos<sup>66,67</sup>. Os microplásticos secundários proveniente de tintas podem ser derivados de fontes terrestres ou aquáticas. No ambiente urbano essas partículas podem ser geradas quando tintas decorativas, anticorrosivas ou de segurança utilizadas em edifícios, superfícies de estradas e estruturas urbanas sofrem deterioração natural ou são geradas durante a manutenção, reparação ou remoção desses materiais<sup>68</sup>. Partículas de tinta dessas fontes são transportadas para o ambiente aquático como partículas suspensas no ar, através do escoamento de estradas ou águas residuais<sup>68</sup>. Além disso, a maior fonte de microplásticos de tintas nos oceanos são as partículas geradas a partir de navios e barcos através de lavagem das instalações de manutenção dos barcos ou de estruturas costeiras em reparo<sup>69</sup>.

As atividades agrícolas e pesqueiras também podem contribuir para a liberação de microplásticos secundários (**Figura 4**). Os plásticos são muito utilizados na agricultura seja sua aplicação como telas e folhas de proteção, em tubos de irrigação e recipientes de plantio ou até mesmo em encapsulamento de fertilizantes para garantir sua liberação controlada<sup>64,70</sup>. Porém, esses materiais nem sempre são recolhidos e muitas vezes permanecem nos solos onde são submetidos aos processos de intemperismo que os fragmenta em microplásticos<sup>70,71</sup>. Ademais, gaiolas, redes e cordas utilizadas na pescaria também são geralmente feitas de polímeros plásticos que com a deterioração, perda ou descarte inadequado acabam permanecendo no ambiente aquático e produzem partículas cada vez menores<sup>57</sup>.

### 3.2.2. Ocorrência, transporte e destino

O termo microplástico surgiu cerca de 20 anos atrás, onde pesquisas em torno de fragmentos pequenos no meio ambiente começaram a receber mais atenção<sup>5,9</sup>. No entanto, a ocorrência de partículas plásticas já era evidenciada décadas antes, como em meados da década de 70 quando pesquisadores encontravam pellets em locais próximos as indústrias plásticas<sup>72</sup>. A abundância de microplásticos no meio ambiente é dependente de diversos fatores. O tipo de polímero, densidade, bem como as atividades antropogênicas irão influenciar a distribuição dessas partículas<sup>37,64</sup>. Devido a essas características, ao seu

tamanho e peso leve, os microplásticos são facilmente transportados entre os compartimentos ambientais e atualmente tem sido amplamente detectados nos oceanos, rios, lagos, solos agrícolas, sedimentos e ar<sup>14,16,18,19,73,74</sup>. Além disso, a presença dessas partículas também já foi evidenciada nas regiões mais remotas do mundo, como na Fossa das Marianas e nas regiões polares<sup>75-77</sup>.

É estimado que haja cerca de 5,25 trilhões de partículas plásticas nos oceanos, onde mais de 92% correspondem a microplásticos<sup>78</sup>. Essas partículas podem ser provenientes da degradação de macroplásticos indevidamente descartados nas areias das praias, mas majoritariamente são decorrentes do transporte a partir de corpos de água doce<sup>64</sup>. Rios e lagos próximos de áreas urbanizadas geralmente apresentam uma maior abundância de microplásticos comparando-se com áreas rurais<sup>79,80</sup>. Esse fato pode ser relacionado principalmente as atividades antropogênicas onde a proximidade dos centros urbanos, comércio, portos e plantas industriais acarretam num aumento de partículas plásticas nos corpos hídricos<sup>81</sup>. Karlsson *et al.*<sup>56</sup> identificaram que indústrias de plásticos na Suécia podem contribuir com até 36 milhões de pellets para o ambiente em perdas durante o processo e Cable *et al.*<sup>82</sup> verificaram que a abundância dos microplásticos nos Grandes Lagos da América do Norte está diretamente relacionada com a densidade populacional da região. Esses estudos corroboram a suposição de que fatores antrópicos exercem uma grande influência na ocorrência dessas partículas.

Outro fator que influencia a abundância dos microplásticos no ambiente é a precipitação. Além de auxiliar a deposição das partículas presentes na atmosfera, quanto maior for o volume de chuva em um local, maior será o escoamento superficial e mais detritos plásticos poderão ser transportados para os rios e lagos<sup>83</sup>. Além disso, o fluxo nos corpos de água doce também pode influenciar a ocorrência, concentração e o transporte dos microplásticos, uma vez que regiões com fluxo reduzido de água (característico de lagos) geram zonas próprias para a sedimentação e deposição das partículas enquanto que zonas com alto fluxo de água (característico de rios) promovem a dispersão e movimento dessas partículas até chegarem no ambiente marinho<sup>62,80,84</sup>. Uma vez que a completa degradação dessas partículas é de difícil alcance, as consequências envolvidas na presença desses materiais nos ambientes aquáticos envolvem a contínua deterioração com consecutivas fragmentações até se tornarem nanoplásticos

(partículas com tamanhos menores que 1  $\mu\text{m}$ ), a interação (*i.e.* ingestão, absorção, aspiração) desses microplásticos com a biota aquática causando diversos efeitos adversos, interação com contaminantes ambientais e transporte de patógenos para outros ambientes, bem como lixiviação de aditivos e a possível contaminação dos corpos hídricos<sup>37,38,57,73</sup>.

### 3.2.3. *Efeitos adversos e toxicidade*

Os impactos causados pela interação dos microplásticos com os seres vivos já é amplamente discutido na literatura. Em relação a biota, essas partículas podem causar desde efeitos físicos à desregulação de funções fisiológicas que podem resultar em consequências letais aos organismos<sup>85</sup>. Nos ecossistemas aquáticos, os microplásticos podem flutuar na superfície ou se dispersarem na coluna d'água, além de acumularem no sedimento. Essa dispersão os torna biodisponíveis a uma variedade de espécies aquáticas onde a sua ingestão e interação com a biota se torna frequente<sup>86</sup>. Alguns fatores são apontados como críticos na ingestão dessas partículas, como o tamanho, densidade, abundância e cor dos microplásticos.

O tamanho diminuto desses fragmentos acarreta uma maior disponibilidade para os níveis tróficos mais baixos. Devido sua faixa de tamanho e aparência serem semelhantes ao plâncton, são muitas vezes confundidos com a presa natural e a probabilidade de ingestão pela fauna aquática aumenta<sup>86</sup>. Além disso, muitos organismos aquáticos possuem seletividade limitada de ingestão, e por isso acabam por captar partículas de um determinado tamanho sejam elas alimento natural ou materiais antropogênicos<sup>87</sup>. A densidade das partículas irá determinar a sua biodisponibilidade na coluna d'água. Os peixes pelágicos, planctívoros, e filtrantes que habitam águas superficiais geralmente são expostos a plásticos de baixa densidade (*i.e.* flutuantes) enquanto as espécies demersais no fundo do mar tendem a interagir com microplásticos mais densos<sup>57,87</sup>. Por outro lado, a abundância está diretamente relacionada com a probabilidade de ingestão dos microplásticos, uma vez que, quanto maior a quantidade de microplásticos presentes em um local, mais fácil será a ingestão destes pela biota<sup>87,88</sup>. A cor das partículas, por sua vez, pode influenciar a ingestão devido a

semelhança com a presa natural, onde algumas espécies tendem a ser atraídas por determinadas cores<sup>43,87</sup>.

Dos potenciais efeitos adversos que essas partículas podem exercer nos organismos, os principais efeitos físicos incluem as perturbações no sistema digestivo como obstruções e penetrações dos fragmentos nas paredes do trato gastrointestinal<sup>57</sup>. O acúmulo dessas partículas ocorre, pois, polímeros não são digeridos e muitas vezes não são excretados, podendo provocar efeitos toxicológicos. A diminuição da assimilação de alimento pode levar a diversos problemas como perda de peso, esgotamento de energia, distúrbios na atividade reprodutiva, deficiência nutricional, redução do crescimento dos organismos, bem como efeitos citotóxicos, genotóxicos, inflamatórios e oxidativos<sup>43,57</sup>.

Além da presença dos microplásticos causarem diversos efeitos toxicológicos, contaminantes ambientais e aditivos adicionados nos plásticos podem também desencadear alguns efeitos tóxicos. Geralmente, os aditivos são adicionados durante a fabricação com objetivo de melhorar o desempenho final do produto. Bisfenol A, ftalatos, éteres difenílicos polibromados são alguns dos aditivos mais utilizados e como muitas vezes não formam ligações covalentes com o polímero podem ser mais facilmente lixiviados<sup>86,89</sup>. Este processo pode ocorrer tanto no ambiente aquático quanto em condições gastrointestinais ácidas<sup>57</sup>, sendo alguns químicos e monômeros podendo ser transportados para outros órgãos, tecidos e células, afetando o sistema imunológico, endócrino e reprodutivo das espécies<sup>57,88</sup>.

Os microplásticos podem também interagir com micro-organismos aquáticos devido as suas características químicas e físicas fornecendo um ambiente propício para a sua proliferação. Além de alterar algumas características dos plásticos como a densidade devido a formação do biofilme, os microplásticos podem se tornar vetores de espécies patogênicas<sup>90</sup>. Espécies invasivas ou patogênicas podem ser transferidas para novos *habitats* devido a diversos fatores como correntes e ventos ameaçando a biodiversidade desses locais<sup>91</sup>.

Outra consequência da interação dos microplásticos com a biota é sua possível bioacumulação que ocorrem principalmente em órgãos gastrointestinais<sup>57</sup>. Embora haja pesquisas que mostrem que essas partículas podem ser excretadas ou regurgitadas, há também a possibilidade de serem acumulados no tecido adiposo representando um risco para a saúde dos seres vivos<sup>92,93</sup>. A

presença de microplásticos em organismos marinhos é uma das principais causas da ingestão de microplásticos pelos humanos, principalmente quando os frutos do mar são consumidos inteiramente sem a retirada do trato digestivo<sup>37,57</sup>. Os microplásticos podem atravessar a membrana celular, a placenta e assim como na biota aquática induzir efeitos adversos como estresse oxidativo e inflamações<sup>83,94</sup>.

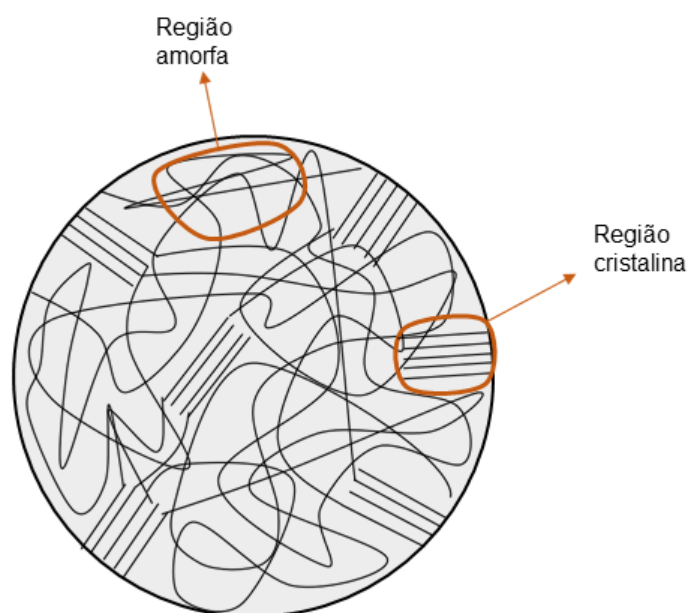
### **3.3. Propriedades dos microplásticos que influenciam a sorção de contaminantes orgânicos**

#### *3.3.1. Características físicas*

Algumas características físicas dos microplásticos podem influenciar na sua interação com contaminantes orgânicos presentes nos ecossistemas aquáticos. A contínua fragmentação dessas partículas gera fragmentos cada vez menores, conseqüentemente, com uma maior área superficial específica<sup>95,96</sup>. O tamanho e a área específica dos microplásticos podem afetar o processo de sorção dos contaminantes, onde no geral, uma maior capacidade pode ser evidenciada com a redução do tamanho das partículas<sup>95,97</sup>. Isso se deve na maioria dos casos ao aumento da área superficial e, conseqüentemente, aumento dos sítios ativos de sorção disponíveis<sup>38</sup>.

Além do tamanho e da área superficial específica, outros fatores como a cristalinidade dos microplásticos pode ter uma grande influência nos processos de sorção com contaminantes. Os polímeros podem ser classificados em cristalinos, semicristalinos e amorfos dependendo da organização e alinhamento de suas cadeias<sup>38,89</sup>. Em geral, devido ao tamanho e complexidade das cadeias poliméricas, são materiais semicristalinos interpondo regiões desordenadas (*i.e.* região amorfa) e regiões ordenadas (*i.e.* região cristalina)<sup>97</sup> como mostra a **Figura 5**. Materiais poliméricos com um grau de cristalinidade elevado tendem a ter uma interação menor com os poluentes comparado com os polímeros mais amorfos, isso se deve a alta energia necessária na região cristalina para sorver esses compostos<sup>97-99</sup>. Diferentemente, nas regiões amorfas os átomos podem se mover mais livremente, o que favorece a sorção<sup>99</sup>. O grau de cristalinidade de um material não depende apenas da composição polimérica em si, mas também

de diversos fatores como: ramificações das cadeias, histórico de processamento, tratamentos térmicos e físicos, além dos processos de degradações dos quais o material foi submetido<sup>98,100</sup>. O grau de cristalinidade pode ser obtido através de análises de difração de raios-X, onde as regiões cristalinas e amorfas irão produzir regiões de difração características, sendo possível se obter o grau de cristalinidade comparando a intensidade integrada do pico referente à região cristalina do polímero (polímeros mais cristalinos apresentam picos mais intensos e estreitos) com o total da área devido às regiões amorfas<sup>101,102</sup>.



**Figura 5:** Representação das regiões cristalina e amorfa de polímeros semicristalinos (Baseado em Baur *et al.*, 2016).

### 3.3.2. Características químicas

Polaridade, hidrofobicidade e grupos funcionais são algumas das características químicas que mais interferem nos processos de sorção de contaminantes<sup>95</sup>. Em geral, polímeros alifáticos são compostos por conjunto de monômeros de C e H, onde a formação de ligações covalentes (*i.e.* C-C e C-H) irá conferir uma alta resistência estrutural e química aos materiais<sup>103</sup>. Devido a sua composição química, os polímeros são basicamente apolares. No entanto, conforme há a incorporação de diferentes grupos funcionais na cadeia carbônica, ocorre o aumento da reatividade química do material tornando-o mais polar e

umentando a acessibilidade da água na superfície<sup>103</sup>. Os grupos funcionais na superfície dos polímeros influenciam a hidrofobicidade do material. Os microplásticos com características hidrofóbicas irão ter uma maior afinidade com compostos orgânicos hidrofóbicos como bifenil policlorados (PCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Por outro lado, as partículas que forem mais hidrofílicas irão ter uma maior interação com compostos orgânicos hidrofílicos como antibióticos e fármacos<sup>103</sup>.

### 3.3.3. *Aditivos endógenos*

Diferentes tipos de aditivos são adicionados na produção dos plásticos para melhorar propriedades específicas do material a fim de tornar o processamento mais fácil e obter um melhor desempenho<sup>89</sup>. Os ftalatos por exemplo, são ésteres de ácido fenólico que são aplicados aos plásticos como plastificantes, ou seja, são utilizados para incrementar a flexibilidade do produto final<sup>89,104</sup>. Os retardantes de chama polibromados são uma classe de congêneres que funcionam para reduzir a taxa de combustão e dispersar o fogo pela liberação de radicais de bromo<sup>89</sup>. Outra classe de aditivos são os antioxidantes utilizados para inibir o envelhecimento dos plásticos, o bisfenol A por exemplo é adicionado aos materiais para atuar tanto como antioxidante quanto como plastificante<sup>89</sup>. Uma vez que raramente os polímeros são utilizados em sua forma pura, a maioria dos polímeros irá conter aditivos e estes podem ser liberados no meio ambiente durante todo o ciclo de vida do material<sup>89,104</sup>.

## **3.4. Interação entre contaminantes orgânicos e microplásticos**

### *3.4.1. Características dos contaminantes orgânicos que afetam a interação*

Além das diferentes propriedades dos microplásticos, algumas características dos contaminantes de preocupação ambiental também irão influenciar na interação com essas partículas. Entre as mais importantes e reconhecidas estão a hidrofobicidade e as propriedades iônicas dos contaminantes. A maioria dos contaminantes orgânicos estão presentes no ambiente como espécies não polares de solubilidade em água limitada, o que os torna hidrofóbicos por natureza<sup>89</sup>.



A hidrofobicidade geralmente é descrita em termos do coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$  ou  $\log K_{ow}$ ), onde substâncias com altos valores de  $\log K_{ow}$  são consideradas mais hidrofóbicas e em ecossistemas aquáticas tendem a interagir mais prontamente com a matéria orgânica devido à baixa afinidade com a água<sup>95,97</sup>.

As propriedades iônicas dos contaminantes são importantes devido a variação de pH que diferentes meios ambientais apresentam. O efeito do pH na interação entre microplásticos e compostos orgânicos irá depender da especificação química, onde pode ocorrer a atração ou repulsão eletrostática<sup>97</sup>. Essas interações eletrostáticas são dependentes tanto do pH do meio, quanto do pH do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) do polímero, que irá indicar a carga presente na superfície do microplástico em um determinado meio, e da constante de dissociação do ácido do contaminante, que irá indicar a espécie presente no meio (*i.e.* catiônica, aniônica ou zwitteriônica)<sup>95,97</sup>.

#### 3.4.2. Compostos desreguladores endócrinos

Os compostos desreguladores endócrinos (CDE) são considerados contaminantes orgânicos emergentes e podem alterar uma ou mais funções dos sistemas endócrino e reprodutivo<sup>105</sup>. No entanto a superexposição a esses compostos, que podem mimetizar ou interferir na atividade hormonal, é de grande preocupação<sup>106</sup>. Efeitos adversos nos sistemas reprodutores masculinos e femininos, cânceres relacionados a hormônios, problemas neurológicos, distúrbios imunológicos e anormalidades de desenvolvimento e crescimento são algumas das doenças relacionadas aos CDE<sup>106</sup>.

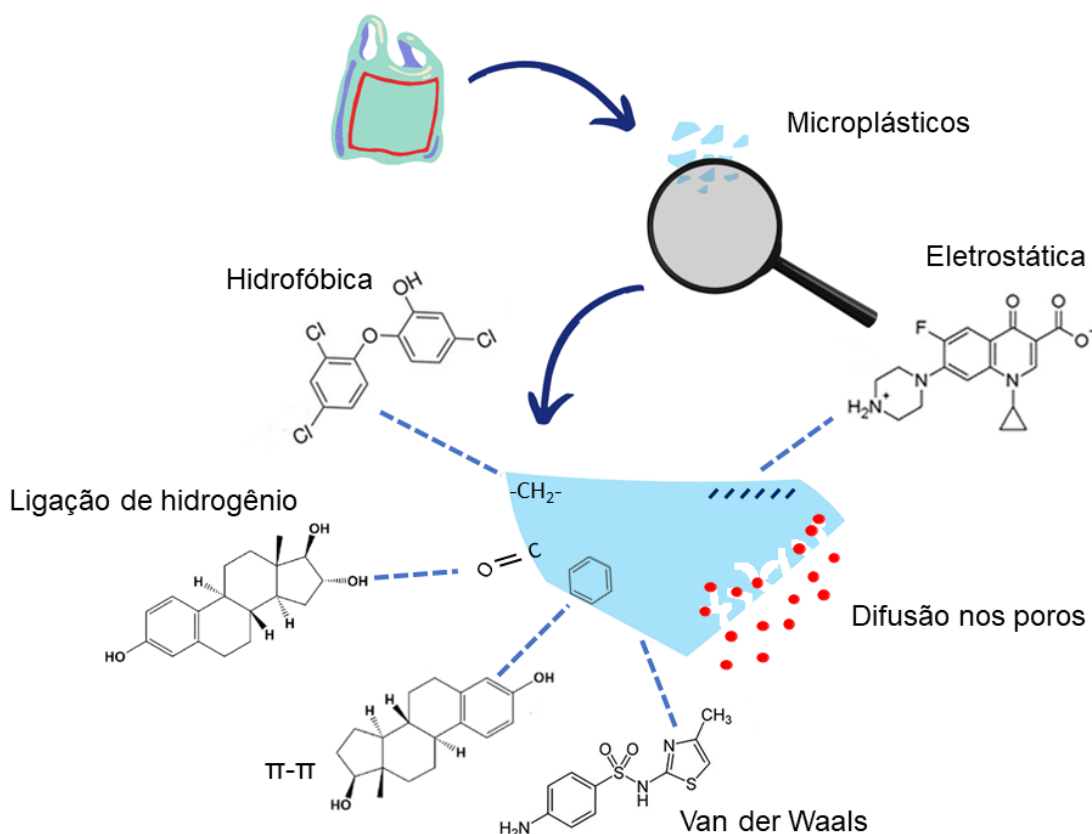
Os hormônios são uma classe de CDE essenciais para o funcionamento do metabolismo humano e animal<sup>106</sup>. Os estrogênios naturais 17 $\beta$ -estradiol (E2) e estriol (E3) podem indicar a ocorrência de contaminação da água a partir do esgoto doméstico, uma vez que são considerados os principais hormônios excretados pelo corpo humano<sup>107</sup>. Além desses hormônios, a excreção humana também é a principal fonte de 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) nas águas residuais municipais indicando que o esgoto doméstico é um dos principais meios de entrada desses compostos nos corpos hídricos<sup>105,108</sup>. No entanto, outras fontes também podem contribuir para a contaminação desses estrogênios nos corpos aquáticos

como a lixiviação de aterros sanitários, efluentes industriais, descarte indiscriminado de resíduos, água de esgoto, resíduos de animais e resíduos hospitalares<sup>105</sup>. Uma vez presente nos corpos aquáticos, devido à natureza hidrofóbica desses compostos, eles irão interagir prontamente com a matéria orgânica e partículas sólidas do ambiente tornando-os propensos a interagir com os microplásticos como evidenciado em outros estudos<sup>107,109–112</sup>.

### 3.4.3. Mecanismos de interação

Diversos mecanismos são apontados na literatura para descrever a interação entre microplásticos e contaminantes ambientais. Dentre os principais estão as interações hidrofóbicas, eletrostáticas, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interação  $\pi$ - $\pi$  e difusão nos poros (**Figura 6**). Os mecanismos de interação hidrofóbica e eletrostática são mais frequentemente apontados na sorção de contaminantes ambientais. As interações hidrofóbicas descrevem a atração entre duas substâncias apolares (ou levemente polares) fazendo com que se agreguem ou se agrupem<sup>96,97,103</sup>. No caso dos microplásticos, os contaminantes são atraídos e sorvidos na superfície (de natureza geralmente hidrofóbica)<sup>96,97</sup>. Como a maioria dos microplásticos encontrados no ambiente possuem característica hidrofóbica, essas interações tendem a ser dominantes na sorção, especialmente para contaminantes orgânicos hidrofóbicos<sup>96</sup>.

As interações eletrostáticas, por outro lado, são causadas pela atração entre as partículas com cargas opostas ou repulsão por moléculas com a mesma carga<sup>96,97</sup>. Esse tipo de interação se torna dominante quando há a presença de grupos funcionais ionizáveis nas partículas plásticas e nos contaminantes<sup>103</sup>. Em geral, devido ao  $pH_{pcz}$  dos plásticos ser inferior aos valores de pH ambientais, essas partículas vão apresentar carga líquida negativa na sua superfície e tendem a atrair contaminantes químicos carregados positivamente<sup>96,97,103</sup>. O aumento do pH do meio está geralmente associado a atrações eletrostáticas mais intensas, aumentando assim a capacidade de sorção<sup>96</sup>.



**Figura 6:** Mecanismos de interação entre os microplásticos e contaminantes ambientais.

As ligações de hidrogênio são interações específicas envolvendo o íon hidrogênio que se liga a um átomo fortemente eletronegativo<sup>97,103</sup>. Essa interação influencia na sorção quando há a presença de grupos funcionais com propriedades doadoras e receptores de prótons<sup>96,97</sup>. Embora a ocorrência desse mecanismo seja bastante limitada para uma ampla gama de polímeros, para alguns polímeros essas ligações aumentam significativamente a interação com os contaminantes ambientais<sup>96</sup>. As forças de Van der Waals são interações intermoleculares fracas não específicas<sup>97,103</sup>. Geralmente, polímeros alifáticos interagem com compostos orgânicos por meio de forças de van der Waals devido à presença de grupos funcionais não específicos<sup>96,103</sup>. Em contrapartida, nas interações  $\pi$ - $\pi$  ocorre ligações não covalentes, consideradas fracas, entre moléculas aromáticas<sup>95,103</sup>. A extensão da interação irá depender da presença de grupos aromáticos tanto na estrutura do polímero quanto na matriz do contaminante<sup>113</sup>.

Além dessas interações intermoleculares, há também o mecanismo de difusão dos contaminantes nos poros dos microplásticos. Diversos estudos na literatura apontam que esse mecanismo ocorre principalmente entre contaminantes orgânicos e plásticos vítreos (polímeros que possuem altas  $T_g$ ) resultando no preenchimento dos microporos pelos contaminantes<sup>96,103</sup>.

### **3.5. Efeito dos fatores ambientais na interação entre microplásticos e contaminantes orgânicos**

#### *3.5.1. Salinidade*

A salinidade do meio irá ter uma grande influência na interação entre os microplásticos e os contaminantes orgânicos. Corpos de água doce apresentam em torno de 0,1% de sais dissolvidos enquanto a água do mar contém cerca de 3,5%, portanto, a contribuição da salinidade na sorção de contaminantes vai depender fortemente do meio<sup>114</sup>. A influência da salinidade está relacionada com as características do contaminante e dos mecanismos que estão envolvidos na sorção<sup>97</sup>. No caso das interações entre o contaminante e o microplástico serem predominantemente eletrostáticas pode ocorrer uma competição pelos sítios de ligação, uma vez que os microplásticos apresentam carga negativa na maioria dos ambientes aquáticos<sup>89,95</sup>. Os cátions inorgânicos (*e.g.* Na<sup>+</sup>) podem também substituir íons de hidrogênio da superfície dos microplásticos e assim inibir a formação de ligações de hidrogênio diminuindo a capacidade de sorção dos microplásticos para compostos orgânicos<sup>95</sup>. No entanto, a alta salinidade pode alterar a solubilidade dos compostos orgânicos (*i.e.* efeito de *salting out*) aumentando sua disponibilidade aos sítios do microplástico elevando a sorção<sup>96,97</sup>.

#### *3.5.2. Matéria orgânica dissolvida*

A matéria orgânica dissolvida é composta de substâncias solúveis em água provenientes de diversas fontes bióticas e abióticas que podem ter uma grande influência na interação entre microplásticos e contaminantes no meio ambiente<sup>96</sup>. A influência da matéria orgânica nas interações irá depender da sua composição e concentração. Nos ecossistemas aquáticos há uma grande

variação na concentração da matéria orgânica, sendo detectado de 0,2 a 300 mg C L<sup>-1</sup><sup>115,116</sup>. Como geralmente a matéria orgânica possui massa molar mais elevada do que os contaminantes orgânicos, as moléculas de matéria orgânica podem entrar preferencialmente nos poros ou cobrir a superfície dos microplásticos inibindo a sorção dos contaminantes<sup>95</sup>. Além disso, os contaminantes não polares podem apresentar uma maior afinidade para a matéria orgânica do que para os microplásticos resultando na diminuição da interação<sup>97</sup>. Por outro lado, as espécies catiônicas ou zwitteriônicas podem se ligar aos microplásticos através dos ácidos húmicos desprotonados formando pontes entre as partículas plásticas e os contaminantes<sup>97</sup>.

### 3.5.3. pH

O pH irá variar entre os ecossistemas aquáticos, sendo um fator crítico que afeta reações químicas e biológicas do sistema, onde para a existência de vida aquática em água doce há a necessidade de valores de pH entre 6,5 e 9,0 e em água marinha, a faixa de pH irá variar entre 8,08 e 8,33<sup>89</sup>. A influência do pH na sorção dos contaminantes ambientais é bastante complexa, onde geralmente não é obtida relação linear<sup>97</sup>. Esse efeito depende fortemente das características dos contaminantes orgânicos, onde pode ocorrer a repulsão eletrostática conforme é aumentado o pH do meio causando a repulsão entre o microplástico e o composto carregados semelhantemente<sup>89,95</sup>.

### 3.5.4. Outros fatores

Outros fatores que podem influenciar a interação entre os contaminantes orgânicos e os microplásticos são a temperatura, a formação de biofilme e a presença de outros compostos no meio. As variações de temperatura podem afetar diversos fatores como a tensão superficial do meio, a solubilidade dos compostos e a termodinâmica da sorção. Cerca de 90% da água terrestre está em temperaturas em torno de 4°C o que provavelmente terá um grande impacto na cinética de sorção comparado a temperaturas ambiente<sup>95</sup>. A formação de biofilme nos microplásticos pode alterar a capacidade de sorção de contaminantes ambientais. Devido as mudanças nas características desse sistema biofilme-microplástico, pode ocorrer a redução da interação com os contaminantes e/ou a

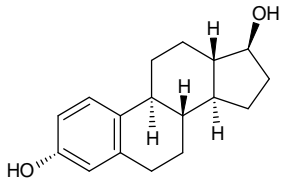
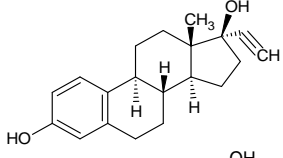
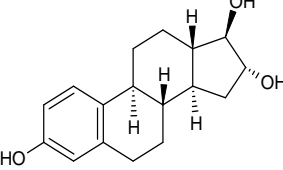
sorção dos contaminantes aumentando a interação<sup>37,117</sup>. Além disso, a presença de outros contaminantes e partículas como carvão ativado, argila natural e óxidos minerais também podem influenciar a interação no ambiente aquático diminuindo a sorção devido a possível competição pelos sítios sortivos<sup>97,103</sup>. Essa distribuição é um fator crucial para determinar o potencial dos microplásticos em agirem como vetores de contaminantes ambientais<sup>103</sup>.

## 4. Parte Experimental

### 4.1. Materiais e reagentes

Os padrões EE2, E2 e E3 (pureza > 98%) foram adquiridos na Sigma-Aldrich (EUA) e suas propriedades físico-químicas estão listadas na **Tabela 1**. A acetonitrila (ACN) de grau HPLC foi adquirida na empresa J. T. Baker México (México). O ácido fúlvico foi obtido da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SISH), Boulder, Colorado (EUA) (*Suwannee River Fulvic Acid Standard I - 1S101F*).

**Tabela 1:** Propriedades físico-químicas dos CDE estudados<sup>118,119</sup>.

Composto	Estrutura molecular	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água em 25°C (mg L <sup>-1</sup> )	log <i>K<sub>ow</sub></i>	p <i>K<sub>a</sub></i>
E2		272,38	3,9	4,01	10,40
EE2		296,40	9,7	3,67	10,46
E3		288,39	3,2	2,45	10,38

Os microplásticos utilizados nesse estudo foram produzidos a partir de pellets de poliamida-6 adquiridos da Radilons, São Paulo, Brasil. Como o tamanho dos microplásticos encontrados no meio ambiente variam de acordo com a técnica de amostragem utilizada, nesse trabalho foi estipulada a utilização de microplásticos de tamanhos <350 μm, os quais representam a faixa de tamanho encontrada por diversos autores<sup>74,120,121</sup>. Para a obtenção dos microplásticos de poliamida os pellets foram primeiramente moídos em moinho criogênico (IKA A11 basic) e fracionados em peneira de malha 350 μm.

## 4.2. Degradação dos microplásticos

Os microplásticos de poliamida foram degradados em câmara de envelhecimento acelerado (36,5 cm x 32,0 cm x 51,7 cm para comprimento, largura, altura, respectivamente) equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio (250W) (**Figura 7**). A radiação UV proveniente do sol é composta pelas radiações UVA, UVB e UVC, no entanto a radiação UVC é completamente filtrada pela camada de ozônio<sup>122</sup>. A lâmpada de vapor de mercúrio apresenta um amplo espectro de emissão na região do UV, emitindo os três tipos de radiação e por isso foi selecionada para os experimentos de fotodegradação<sup>122,123</sup>.



**Figura 7:** Imagens da câmara de envelhecimento.

Inicialmente, as amostras foram colocadas uniformemente em placas de vidro Petri, e em seguida, as placas foram transferidas para a câmara de envelhecimento onde foram posicionadas a uma distância de 29 cm da lâmpada. Os experimentos de degradação ocorreram durante períodos de 32, 64 e 96 h, com exposições diárias de 8 h contínuas em ar<sup>124,125</sup>. A temperatura foi monitorada e variou entre 19 e 34°C durante a exposição e os microplásticos foram homogeneizados e reposicionados randomicamente a cada 8 h para obter-se uma exposição uniforme em todas as placas de Petri.



### 4.3. Caracterização dos microplásticos

Os padrões de difração de raios X (XRD, do termo inglês *X-Ray Diffraction*) foram obtidos por um espectrômetro de difração de raios X (XRD D8 ADVANCE Bruker) empregando uma fonte de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) em 30 kV e 30 mA, na faixa de 5 a 90  $\theta$ , com uma taxa de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . A hidrofobicidade dos microplásticos de poliamida foi avaliada por meio de medidas realizadas por ângulo de contato empregando-se o método da gota séssil. Resumidamente, uma gota de água foi gotejada diretamente sobre a superfície de uma camada de microplástico, que foi preparada espalhando o material em uma lâmina de vidro com o auxílio de fita adesiva dupla face para formar uma camada fina e uniforme. Com a captura da imagem da gota, o ângulo de contato do polímero foi calculado empregando o método da elipse em um dispositivo de ângulo de contato DSA 100S/2014 (Kruss, Alemanha). O ângulo de contato foi medido dez vezes e o valor médio foi empregado no estudo. As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR, do termo inglês *Fourier Transform Infrared*) foram realizadas em um espectrômetro Alpha P da Bruker em modo ATR utilizando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) na região de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras. As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas na temperatura de ebulição do N<sub>2</sub> líquido, utilizando equipamento Tristar II Kr 3020 Micromeritics. A amostra foi previamente degaseificada a 120°C sob vácuo, por 4 h. A área superficial específica foi determinada pela técnica BET (Brunauer, Emmett e Teller).

### 4.4. Condições ambientais simuladas

A utilização de condições ambientais simuladas foi aplicada nesse estudo para melhor compreender o mecanismo de interação entre os microplásticos e os contaminantes no meio ambiente. Considerando que nos sistemas aquáticos há uma enorme variação de fatores ambientais (e.g. matéria orgânica, salinidade, temperatura, pH etc). Neste estudo, avaliou-se a influência de dois fatores a fim de verificar o potencial impacto na interação dos contaminantes em microplásticos no ambiente aquático, tais como: matéria orgânica dissolvida e salinidade. Foi escolhida uma concentração de 3,5% de sais por representar a

concentração de sais em ambientes marinhos e concentração de matéria orgânica de 15 mg L<sup>-1</sup>, por ser um valor médio entre outros estudos<sup>126,127</sup>. As condições estudadas foram: (1) água ultrapura com 0,01 mol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> para simular a força iônica, denominada **UP**; (2) água do mar artificial (**AMA**), preparada por um procedimento modificado descrito por Song *et al.*<sup>128</sup> com 3,5% de sal de composição variada (**Tabela 2**); (3) matéria orgânica dissolvida preparada com solução ácido fúlvico na concentração de 15 mg L<sup>-1</sup> e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, denominada **AF**; (4) água do mar artificial com matéria orgânica dissolvida (**AF/AMA**).

**Tabela 2:** Composição química da água do mar artificial (AMA).

Composto	Concentração (g L <sup>-1</sup> )
NaCl	29,80
MgCl <sub>2</sub>	2,60
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,00
CaCl <sub>2</sub>	0,57
KCl	0,35

As matrizes UP e AMA, são normalmente empregadas em experimentos de sorção em relação à interação entre contaminantes e microplásticos. Assim, foram também empregados neste estudo para comparar e ter um melhor entendimento sobre como a adição de fatores ambientais mostra uma lacuna entre os estudos de laboratório e os cenários ambientais mais realísticos. As matrizes AF e AF/AMA foram empregadas na tentativa de avaliar cenários mais realistas de sistemas aquáticos, representando respectivamente ambientes de água doce e água salina.

#### 4.5. Experimentos de sorção

Primeiramente, as soluções estoques de cada CDE foram preparadas na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> em ACN, sendo em seguida preparadas as soluções

de trabalho diluídas com água ultrapura. Para evitar os efeitos do solvente, a porcentagem de volume de ACN foi mantida em 2% (v/v) para todos os experimentos realizados. Para os microplásticos prístinos os estudos de sorção foram realizados para os três compostos (E2, EE2 e E3) nas quatro matrizes (UP, AMA, AF e AF/AMA). Por outro lado, o estudo com os microplásticos degradados, foi escolhido o composto com menor grau de interação com a poliamida (E3) e optou-se por estudar a influência da matéria orgânica, uma vez que está teve uma maior influência na sorção do E3 nos microplásticos prístinos, na dinâmica de sorção dessas partículas envelhecidas, sendo assim, foi avaliado o comportamento de sorção nas matrizes UP e AF.

Nos experimentos de sorção, uma massa de microplástico de poliamida foi adicionada à 10 mL de cada solução de trabalho dos CDE (E2, EE2 e E3) em frascos Erlenmeyer que foram acondicionados em um agitador orbital (CIEN-TEC, CT-712.2 - Brasil) à temperatura ambiente (25°C) e velocidade de agitação de 125 rpm durante o período estipulado para cada experimento. Inicialmente, foi realizado um estudo de dosagem em meio UP onde variou-se a massa de poliamida de 0 a 25 mg com incrementos de 5 mg de massa, mantendo fixa a concentração em 2 mg L<sup>-1</sup> e tempo de agitação de 24h. Com a massa de microplástico otimizada, foram realizados estudos de cinética, onde foi fixada a concentração da solução de CDE em 2,00 mg L<sup>-1</sup>, e então variou-se o tempo de contato em 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 1440 e 2880 min. Por fim, nos experimentos de isotermas de sorção foi fixado o melhor tempo de contato de acordo com a cinética de sorção e variou-se as concentrações de CDE em 1,00, 2,00, 3,50, 5,00, 7,50 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e em pH~7. Após o tempo de contato estipulado, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo para remoção dos microplásticos suspensos na solução e levadas para análise.

A análise das amostras foi realizada em um espectrofluorímetro (Shimadzu RF - 5301 PC) equipado com uma lâmpada de xenônio (Xe900) como fonte de excitação. A velocidade de varredura foi fixada em 500 nm min<sup>-1</sup> entre comprimentos de onda de 250 nm a 450 nm. As fendas foram fixadas em 5 nm para excitação e emissão com comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) de 280 nm. A intensidade de fluorescência da solução de CDE foi medida a ~310 nm. A determinação da concentração de CDE foi realizada por calibração de padrão

externo. A curva analítica foi obtida com soluções padrão de 0,25; 1,00; 2,00; 3,50 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> de cada CDE preparadas com a respectiva matriz de solução.

#### 4.6. Tratamento de dados

O cálculo da eficiência de sorção de cada CDE foi realizado de acordo com a **Equação 1**, onde  $C_s$  e  $C_i$  são as concentrações sorvidas e iniciais de cada CDE (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente. A quantidade sorvida no tempo  $t$  foi calculada pela **Equação 2**, onde,  $q_t$  é a quantidade sorvida no tempo  $t$  (mg g<sup>-1</sup>),  $C_t$  é a concentração no tempo  $t$  (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução de CDE (L) e  $m$  é a massa de poliamida usada (g). A quantidade sorvida no equilíbrio foi calculada com a **Equação 2** no tempo de equilíbrio para cada CDE.

$$\text{Eficiência de sorção (\%)} = \frac{C_s \times 100}{C_i} \quad \text{(Equação 1)}$$

$$q_t = \frac{(C_t - C_i) \times V}{m} \quad \text{(Equação 2)}$$

Os modelos cinéticos e isotérmicos de foram calculados usando o software Origin 2021. A qualidade do ajuste da curva foi avaliada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e no Critério de Informação de Akaike ( $AIC$ ), que considera o número de parâmetros do modelo, calculado pela **Equação 3**<sup>129</sup>.

$$AIC = n \ln \left[ \sum \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ calc}})^2}{n} \right] + 2(p + 1) + \frac{2(p+1)(p+2)}{n-p-2} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde  $q_{e \text{ exp}}$  e  $q_{e \text{ calc}}$  é a quantidade sorvida de CDE (mg g<sup>-1</sup>) obtida a partir dos dados experimentais e a calculada a partir do modelo, respectivamente;  $p$  é o número de parâmetros do modelo e  $n$  é o número de dados experimentais. Quanto menor o valor de  $AIC$  maior a probabilidade de o modelo mostrar um ajuste melhor aos dados. A análise de variância unilateral (ANOVA) foi realizada para testar diferenças significativas entre as diferentes soluções empregadas para cada CDE. Os resultados foram considerados estatisticamente

significativos para  $p < 0,05$ . Testes de Tukey HSD (Teste de Tukey da Diferença Honestamente Significativa) foram usados para avaliar comparações *post hoc* onde diferenças significativas foram indicadas pela ANOVA.

**Tabela 3:** Modelos cinéticos e isotérmicos utilizados nesse estudo<sup>130-132</sup>.

Cinética	Equação*
Pseudo primeira ordem	$qt = qe[1 - \exp(-k_1t)]$
Pseudo segunda ordem	$qt = \frac{k_2q_e^2t}{1 + k_2q_et}$
Elovich	$qt = \frac{1}{\beta} [\ln(\alpha\beta t)]$
Difusão intrapartícula	$qt = k_i\sqrt{t} + C$
Film diffusion	$Bt = -\ln\left(1 - \frac{qt}{qe}\right) - 0,4977$
Isotermas	Equação*
Modelo de Langmuir	$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Modelo de Freundlich	$qe = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$
Modelo de Hill	$qe = \frac{q_{max} C_e^{n_H}}{K_H + C_e^{n_H}}$

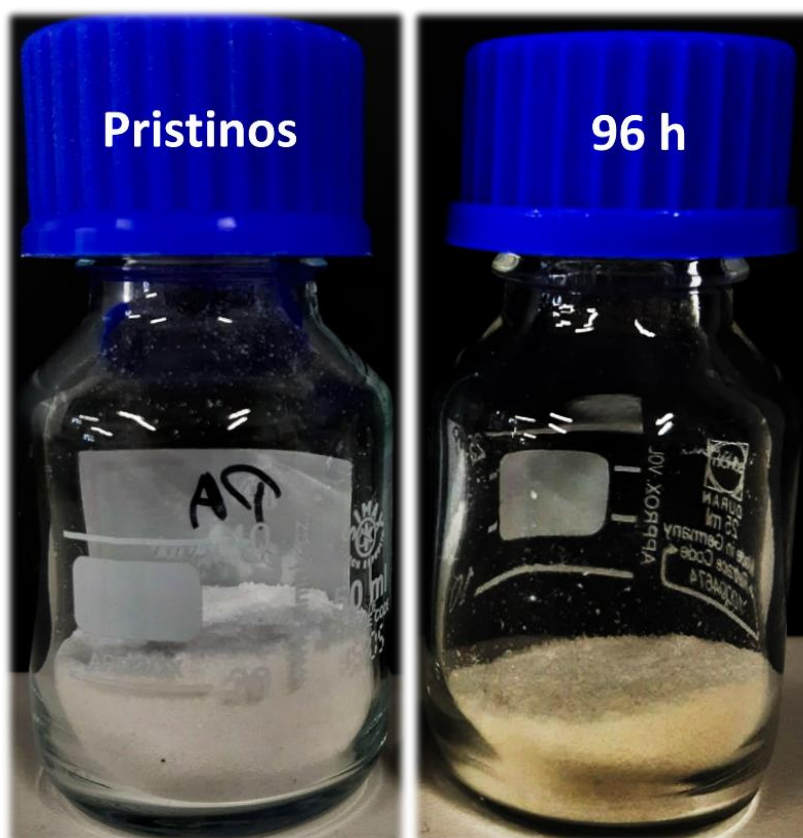
\*onde,  $q_e$  = quantidade sorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_m$  = capacidade sorvida máxima ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  = constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $C_i$  = concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $K_F$  = constante de Freundlich ( $\text{L g}^{-1}$ );  $n_F$  = constante de Freundlich;  $q_{max}$  = máxima saturação de sorção de Hill ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n_H$  = coeficiente cooperativo de Hill;  $K_H$  = constante de Hill ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $k_1$  = taxa de reação do modelo de pseudo primeiro ordem ( $\text{h}^{-1}$ ),  $k_2$  = taxa de reação do modelo de pseudo segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ );  $\alpha$  = constante de Elovich ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) and  $\beta$  = constante de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ),  $k_i$  and  $C$  = constantes do modelo de intrapartícula,  $B_t$  = constante de Boyd e  $q_t$  = quantidade sorvida em qualquer tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

## 5. Resultados e Discussão

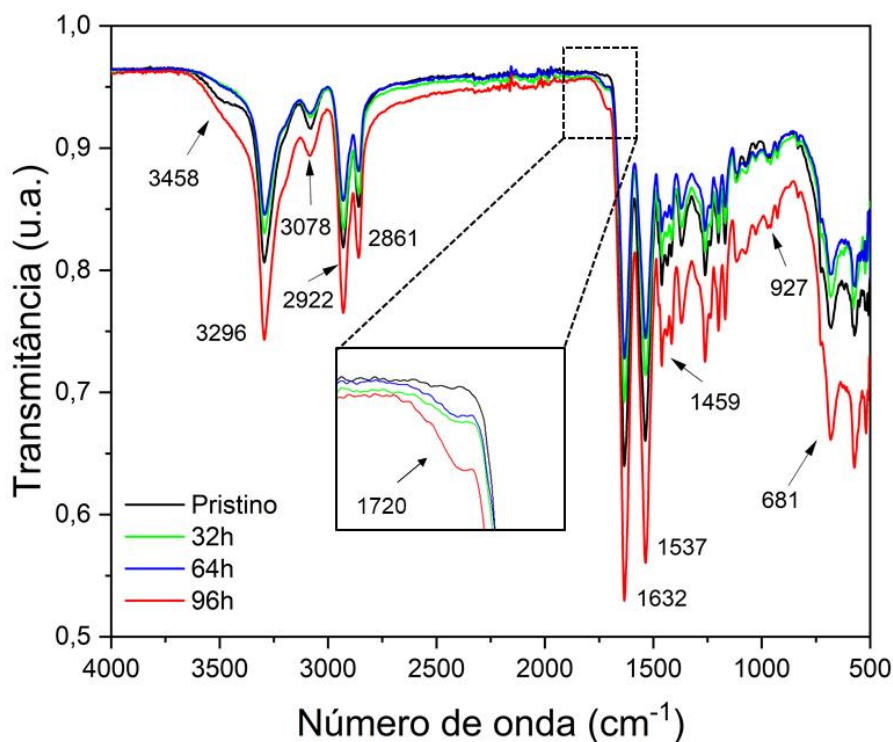
### 5.1. Caracterização da poliamida antes e após fotodegradação

A poliamida utilizada foi caracterizada por FTIR-ATR antes e após fotodegradação em tempos de 32, 64 e 96 h. De acordo com a **Figura 8** é possível observar que os microplásticos expostos a 96h de radiação UV sofreram uma leve alteração de cor, do branco para o amarelado, e essa mudança é decorrente do processo de foto-oxidação. Uma vez que na técnica de FTIR-ATR a radiação penetra na amostra em variáveis profundidades dependendo do comprimento de onda (~1-10  $\mu\text{m}$ ), a medida é representativa de um gradiente de degradação. Os espectros apresentados na **Figura 9** demonstram a degradação dos microplásticos de poliamida expostos a radiação em comparação com os microplásticos prístinos, onde as bandas características da poliamida são representadas pelo grupo amida em torno de  $3296\text{ cm}^{-1}$  (alongamento N-H) e  $1632\text{ cm}^{-1}$  (carbonila da amida I). A banda formada em  $3458\text{ cm}^{-1}$  na poliamida prístina, pode ser devido aos grupos hidroxila proveniente da água absorvida nos microplásticos, uma vez que já foi relatado que a poliamida pode absorver cerca de 8% de sua massa de água quando submetida a ambientes com 100% de umidade relativa<sup>133</sup>. Essa banda diminui com a degradação durante os períodos de 32 e 64 h. No entanto, com 96 h de exposição, há um aumento significativo na intensidade da banda que pode ser devido a presença de álcoois secundários, terciários, aminas primárias ou até ligações de hidrogênio entre grupos carboxílicos decorrentes da foto-oxidação como demonstrado nos **Esquema 1**, **Esquema 2**, **Esquema 3** e **Esquema 4**<sup>47</sup>. A banda em  $3078\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento da ligação N-H da amida II e as bandas em  $2922$  e  $2861\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao alongamento assimétrico e simétrico da ligação  $\text{CH}_2$ . A banda de baixa intensidade formada em  $1720\text{ cm}^{-1}$  nos espectros da poliamida degradada cresce com o aumento do tempo de degradação e pode ser referente a grupos carbonila formados durante o processo de fotodegradação dos microplásticos (**Esquema 2**, **Esquema 3** e **Esquema 4**). A banda da carbonila em  $1632\text{ cm}^{-1}$  permanece relativamente constante durante o processo de degradação. A banda em  $1537\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a ligação N-H da amida II monosubstituída e tende a aumentar com o aumento do tempo de

exposição, assim como a banda  $681\text{ cm}^{-1}$  relacionada aos grupos terminais  $\text{NH}_2$  (**Esquema 2** e **Esquema 3**). A banda em  $1459\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com  $\text{CH}_2$  enquanto a banda em torno de  $930$  e  $920\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração no plano de  $\text{CO-NH}$ . A presença de grupos como  $\text{C=O}$  e  $\text{N-H}$  favorece as interações por ligação de hidrogênio entre o CDE e a poliamida, uma vez que as propriedades aceptoras de hidrogênio da poliamida podem levar à formação de ligações de hidrogênio com compostos doadores de hidrogênio<sup>100</sup>. Sendo assim, de acordo com as mudanças observadas para os 3 tempos de degradação estudados, as posteriores caracterizações e estudos de sorção foram realizados com os microplásticos degradados por 96h.



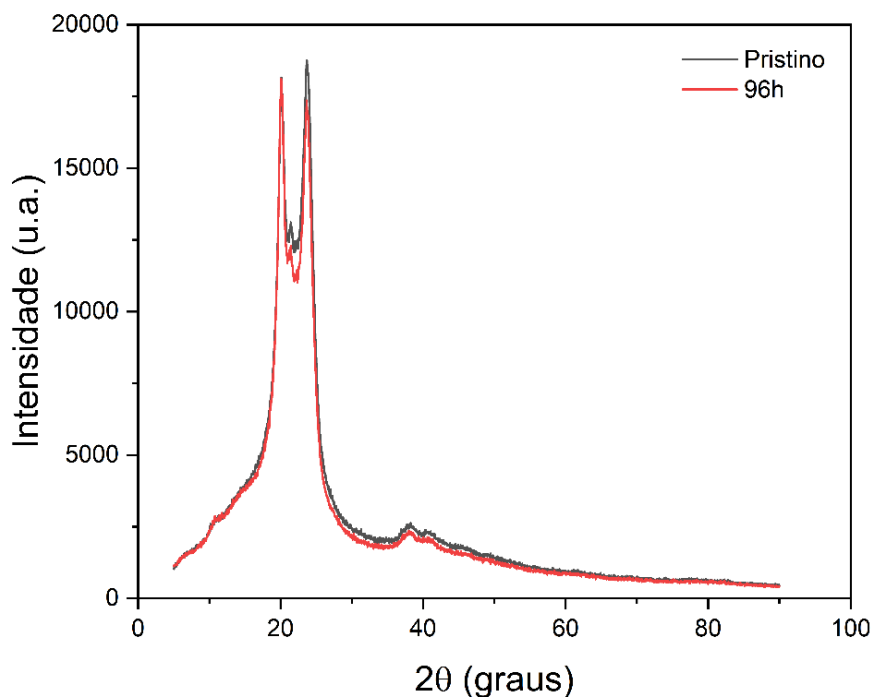
**Figura 8:** Microplásticos de poliamida prístinos e degradados por 96 h.



**Figura 9:** Espectros de FTIR-ATR dos microplásticos prístinos e degradados.

A cristalinidade dos materiais plásticos pode ser determinada pela análise de XRD, onde altos graus de cristalinidade são observados a partir de picos de difração agudos e bem definidos enquanto baixos graus de cristalinidade são obtidos a partir de picos mais largos e menos definidos<sup>38,101</sup>. Os padrões de XRD dos microplásticos de poliamida prístinos e degradados apresentam um pico característico e de grande similaridade (**Figura 10**), sugerindo uma diferença pequena no grau de cristalinidade das duas amostras. O grau de cristalinidade determinado para os microplásticos de poliamida prístino foi de 50,7°, enquanto para os microplásticos de poliamida degradada foi de 51,4°. A poliamida pode ser considerada um polímero semicristalino com graus de cristalinidade em torno de 30–50%<sup>111,134</sup>. A diferença de cristalinidade da poliamida para polímeros como PE e PP que possuem elevados graus de cristalinidade (*i.e.* 80–95%) se deve à introdução do grupo polar na cadeia polimérica<sup>111,135</sup>. Além disso, é importante destacar que a cristalinidade dos plásticos pode mudar facilmente, pois depende de fatores como a estrutura molecular do polímero, ramificação, alinhamento e empilhamento da cadeia<sup>136</sup>.



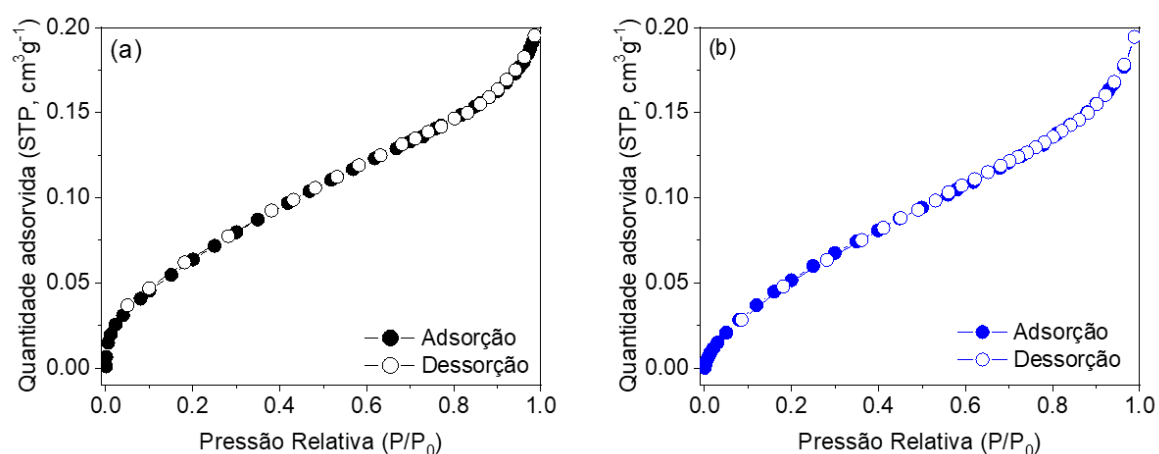


**Figura 10:** Padrão de XRD dos microplásticos de poliamida prístinos e degradados.

Em se tratando da hidrofobicidade dos materiais plásticos, o ângulo de contato é uma técnica amplamente utilizada para avaliar o comportamento hidrofóbico da superfície desses materiais<sup>111,137,138</sup>. Os microplásticos de poliamida prístino apresentaram ângulo de contato de 107,7°, indicando um comportamento levemente hidrofóbico, uma vez que a hidrofobicidade é observada com ângulos de contato superiores a 90°<sup>139–141</sup>. Esta característica hidrofóbica indica possível ligação por meio de interações hidrofóbicas com os CDE estudados, uma vez que estes também apresentam comportamento hidrofóbico ( $\text{Log } K_{ow} > 2$ ) (**Tabela 1**). Han *et al.*<sup>142</sup> observou que a maior hidrofobicidade da poliamida (menor concentração de grupos amida) favoreceu a sorção de EE2, indicando que a sorção desses tipos de compostos orgânicos é afetada pela hidrofobicidade. Por outro lado, após a exposição à radiação UV, os microplásticos de poliamida degradados apresentaram ângulo de contato de 74,7°, indicando um caráter menos hidrofóbico em comparação aos microplásticos prístinos, o que pode ser explicado pela introdução de grupos polares na superfície do polímero, como observado no espectro de FTIR.

As informações obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> mostram que para ambos os microplásticos (prístino e degradado) foi

obtido um formato típico do tipo II (**Figura 11**). Os valores para a área superficial e volume de poro das duas amostras foram  $0,3 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $0,0005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  respectivamente, mostrando que para o período de degradação estipulado não houve influência da radiação UV na área superficial. O baixo valor da área superficial da poliamida é compatível com um material não poroso e é similar ao encontrado por outros autores<sup>111,143</sup>. Devido à baixa porosidade do material é esperado uma maior contribuição da sorção proveniente da superfície externa ao invés do preenchimento dos poros, no entanto apesar de não ser o mecanismo principal sua contribuição não pode ser negligenciada.



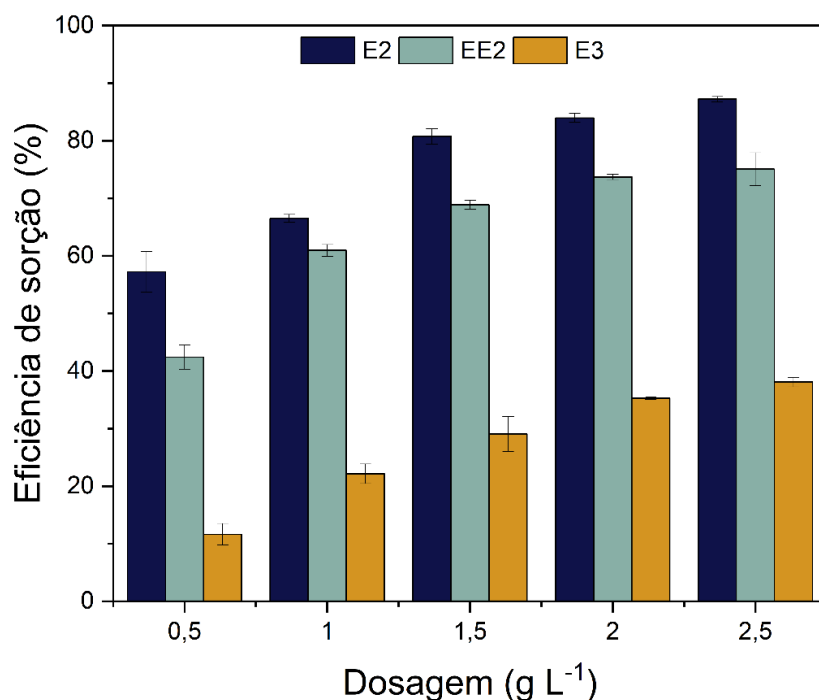
**Figura 11:** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para os microplásticos (a) prístinos e (b) degradados.

## 5.2. Estudos de interação

### 5.2.1. Avaliação da dosagem dos microplásticos

Para os processos de sorção de contaminantes a dosagem é frequentemente considerada um fator crítico devido a possibilidade de aumento da interação em função da concentração de microplásticos<sup>144</sup>. Nesse sentido, a fim de avaliar a influência da dosagem de microplásticos na interação, foi realizado um estudo preliminar do efeito da quantidade de microplásticos prístinos na interação com os CDE em meio UP. A **Figura 12** mostra a sorção dos três hormônios no microplástico de PA, na qual observa-se um aumento na eficiência de sorção dos três CDE com o aumento da dosagem de PA até a concentração de  $2,5 \text{ g L}^{-1}$

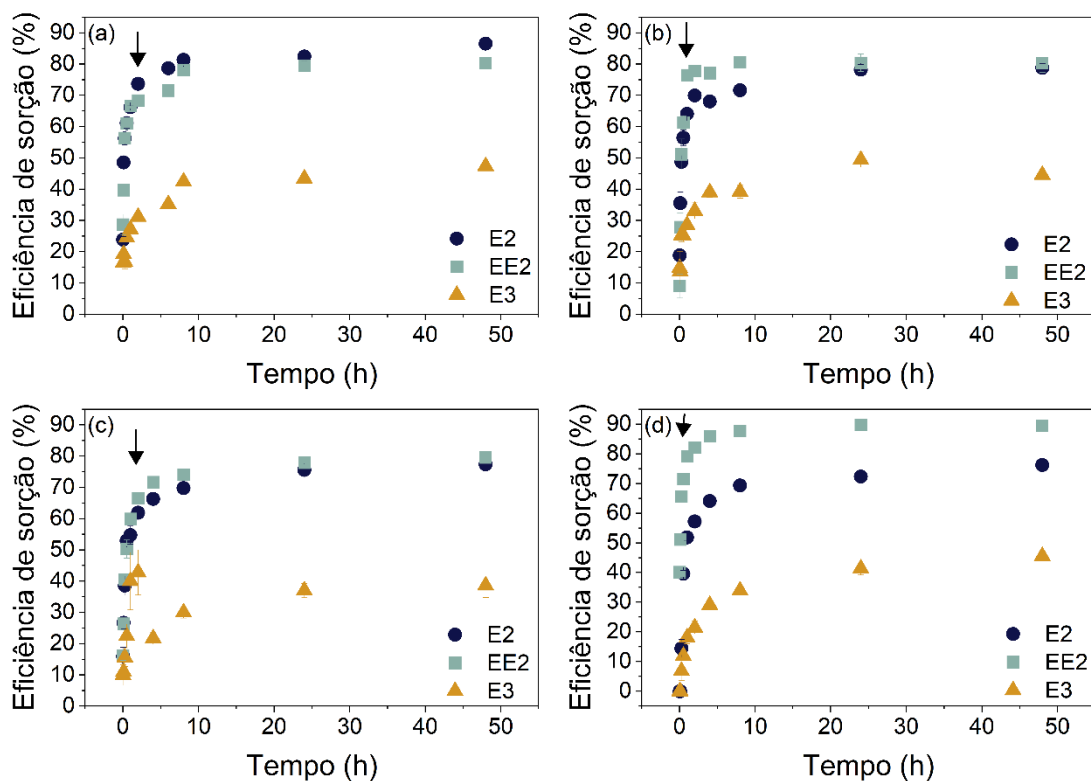
1. Ao contrário do E2 e EE2 que apresentaram altas eficiências de sorção na dosagem de microplásticos de 2,5 g L<sup>-1</sup>, o E3 apresentou padrão diferente, com um aumento da eficiência de sorção mais baixo até 2,5 g L<sup>-1</sup>, o que pode indicar uma menor afinidade do E3 para a poliamida. Devido as maiores eficiências de sorção a dosagem de 2,5 g L<sup>-1</sup> foi escolhida e posteriormente aplicada nos experimentos de sorção empregando microplásticos prístinos e degradados nesse trabalho.



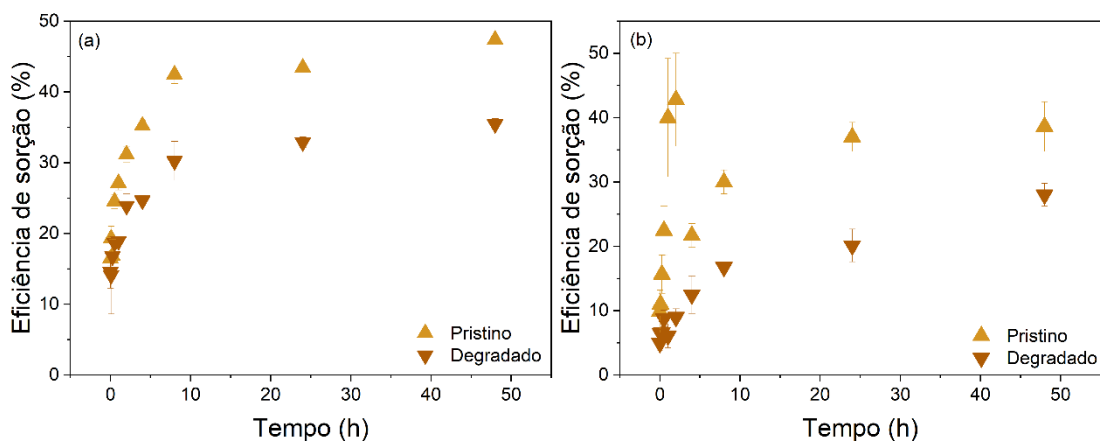
**Figura 12:** Dosagem dos microplásticos de poliamida prístino em meio UP. Condições experimentais: temperatura = 25°C, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 24h.

### 5.2.2. Efeito do tempo de contato

A eficiência de sorção de cada composto aumentou significativamente de 0 a 2 h (flecha preta) para todas as condições estudadas com posterior aumento até que o equilíbrio fosse atingido (**Figura 13** e **Figura 14**). Além disso, observa-se que há uma diminuição na eficiência de sorção dos microplásticos degradados em comparação aos microplásticos prístinos (**Figura 14**).

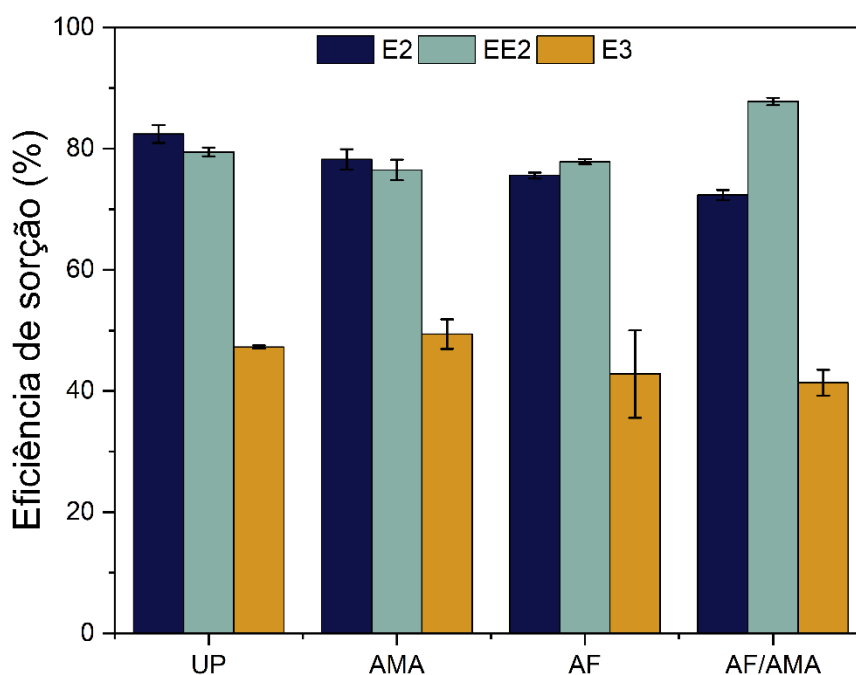


**Figura 13:** Efeito do tempo de contato na eficiência de sorção dos CDE nos microplásticos de poliamida pristino em (a) UP, (b) AMA, (c) AF e (d) AF/AMA. A seta preta indica  $t = 2\text{h}$ . Condições experimentais: temperatura =  $25^{\circ}\text{C}$ , dosagem =  $2,5\text{ g L}^{-1}$ , concentração CDE =  $2,0\text{ mg L}^{-1}$ , tempo de contato = 48h.



**Figura 14:** Efeito do tempo de contato na eficiência de sorção do E3 nos microplásticos de poliamida degradados em (a) UP e (b) AF. Condições experimentais: temperatura =  $25^{\circ}\text{C}$ , dosagem =  $2,5\text{ g L}^{-1}$ , concentração CDE =  $2,0\text{ mg L}^{-1}$ , tempo de contato = 48h.

Nos microplásticos prístinos, a sorção do E2 atingiu o equilíbrio dentro de 24 h em todas as condições empregadas. Entretanto, a eficiência de sorção no equilíbrio diminuiu com o aumento da complexidade da matriz (**Figura 15**) ( $p < 0,05$ ). A presença de sais em maiores quantidades (AMA) e matéria orgânica (AF) impactaram negativamente na interação, reduzindo a eficiência de sorção de forma semelhante, enquanto a combinação da salinidade e matéria orgânica (AF/AMA) teve um impacto maior, diminuindo a sorção de E2 em mais de 10% em relação ao meio UP. Essa inibição pode ter ocorrido devido as interações entre matéria orgânica e os microplásticos de poliamida, onde é provável que haja o encobrimento da superfície do microplásticos pelas moléculas de matéria orgânica competindo com as moléculas de E2 pelos sítios de sorção disponíveis. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores que relacionaram uma diminuição na afinidade de sorção de contaminantes em microplásticos com o aumento da concentração de matéria orgânica<sup>145</sup>.



**Figura 15:** Eficiência de sorção no equilíbrio para cada CDE nos meios UP, AMA, AF e AF/AMA. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.

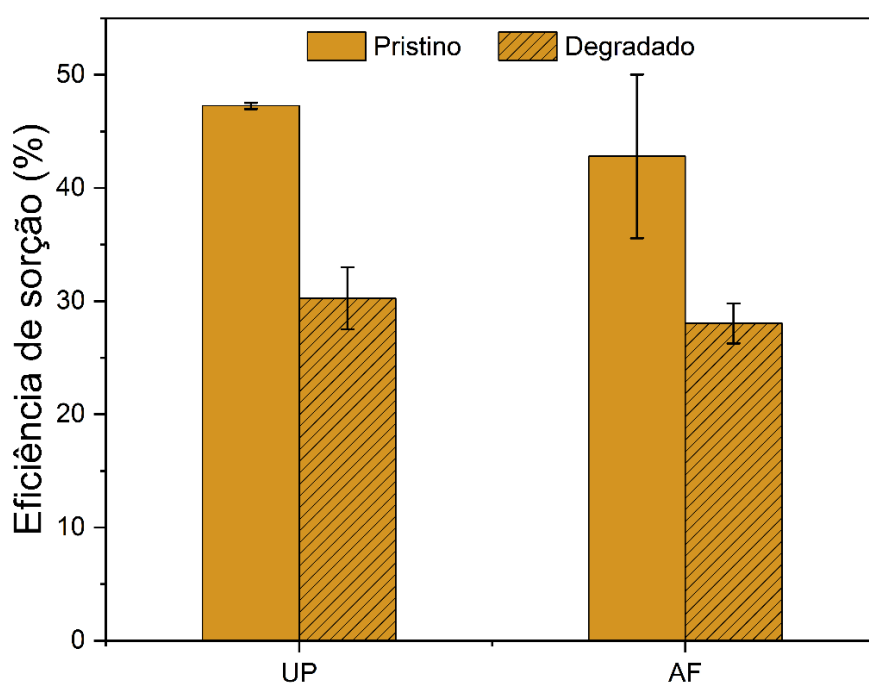
O tempo de equilíbrio de sorção para os compostos EE2 e E3 nos microplásticos prístinos variaram com as condições simuladas (**Figura 15**). A sorção de EE2 atingiu o equilíbrio em 24 h nas matrizes UP e AF e apresentou

eficiências de sorção semelhantes ( $p > 0,05$ ), o que pode indicar que a matéria orgânica não influencia a capacidade de sorção do EE2 na poliamida. No entanto, Wu *et al.*<sup>112</sup> relataram uma diminuição na sorção de EE2 em partículas de PE com o aumento da concentração de matéria orgânica. Wu *et al.*<sup>112</sup> empregaram ácido húmico como *proxy* de matéria orgânica, enquanto ácido fúlvico foi utilizado em nosso estudo. Os ácidos húmicos e fúlvicos são os principais componentes da matéria orgânica, e esses resultados sugerem que eles influenciam a sorção de EE2 de formas diferentes. Zhang *et al.*<sup>146</sup>, por exemplo, observaram que a hidrofobicidade dos ácidos húmico e fúlvico desempenharam um grande papel na diferença do processo de sorção dos contaminantes orgânicos. Uma vez que o ácido fúlvico possui uma maior quantidade de grupos carboxílicos ele terá um caráter mais hidrofílico tendendo a interagir mais com microplásticos que possuem certa hidrofobicidade ao contrário, o ácido húmico irá tender a interagir mais com microplásticos de caráter mais hidrofóbico.

A sorção de EE2 em presença de salinidade apresentou o equilíbrio mais rápido (*i.e.* 1 h de tempo de contato), entretanto, a capacidade de sorção diminuiu em relação à água ultrapura, o que pode indicar que os sais dissolvidos competem com o EE2 por sítios disponíveis de poliamida, reduzindo a capacidade de sorção. Embora na presença de matéria orgânica aparentemente tenha tido menor ou nenhuma influência na sorção de EE2, a combinação de salinidade e matéria orgânica melhorou o processo de sorção. No meio AF/AMA, a capacidade de sorção de EE2 na poliamida foi 10% maior que somente em salinidade e 8% maior em comparação com água ultrapura, atingindo o equilíbrio com 8 h de tempo de contato. O aumento da força iônica pode favorecer a sorção de matéria orgânica na superfície dos microplásticos, o que pode aumentar a sorção por meio da interação com o contaminante orgânico ou inibir o processo encobrindo os sítios de sorção. Este comportamento pode indicar que os microplásticos de poliamida têm uma maior capacidade de sorver e potencialmente transportar EE2 em ambientes marinhos.

Dentre os três tipos de CDE estudados, o E3 foi o que apresentou a menor interação com o microplástico de poliamida pristino (**Figura 15**). Embora o equilíbrio de sorção de E3 tenha sido alcançado em diferentes tempos de contato, a eficiência de sorção não foi significativamente diferente entre as condições empregadas ( $p > 0,05$ ), sugerindo que matéria orgânica e a salinidade podem não

influenciar a interação de E3 com poliamida no ambiente aquático. Esse comportamento também foi observado nos microplásticos degradados (**Figura 16**), onde apesar de terem atingido o equilíbrio em tempos de contato diferentes, a eficiência de sorção não mudou significativamente ( $p>0,05$ ). No entanto, ao se comparar a eficiência de sorção entre os microplásticos prístinos e degradados (**Figura 16**), pode se observar uma diminuição significativa de mais de 30% na sorção nos microplásticos degradados em relação aos prístinos ( $p<0,05$ ). Uma vez que as mudanças nos microplásticos decorrentes da degradação estão relacionadas a uma maior presença de grupos funcionais oxigenados, é possível que estes se liguem primeiro as moléculas da água do meio, diminuindo a sorção do E3, fenômeno que foi previamente descrito em outros estudos<sup>125,147</sup>.



**Figura 16:** Eficiência de sorção no equilíbrio para o E3 em UP e AFW. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.

A cinética de sorção dos CDE nos microplásticos prístinos e degradados foi ajustada aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich, bem como aos modelos de difusão intrapartícula e de difusão por filme. As curvas dos modelos estão apresentadas nas **Figura 17** e **Figura**

**18** e os principais parâmetros de cada ajuste estão listados nas **Tabela 4** e **Tabela 5**.

Para os microplásticos prístinos, a cinética do E2 e EE2 em UP se ajustou melhor ao modelo de Elovich, evidenciada por maiores valores de  $R^2$  ( $R^2 > 0,91$ ) e menores valores de AIC, sugerindo que o processo de sorção ocorre por interação química e transferência de massa externa em uma superfície heterogênea em uma sorção lenta<sup>113</sup>. Os dados do E3 em UP foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo segunda ordem, que também assume uma sorção relacionada à quimissorção<sup>148</sup>. Nas demais matrizes, a cinética de sorção variou entre os compostos. A sorção dos três compostos em água do mar artificial se ajustou melhor ao modelo de pseudo segunda ordem, por outro lado, com a adição de ácido fúlvico, E2, EE2 e E3 demonstraram comportamentos diferentes. A sorção E2 seguiu o modelo de Elovich e EE2 seguiu a pseudo segunda ordem, enquanto E3 seguiu a pseudo primeira ordem. A cinética de pseudo primeira ordem está geralmente relacionada aos interações físicas<sup>149</sup>. Por fim, no meio AF/AMA os compostos E2 e E3 foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo segunda ordem e o EE2 pelo modelo de Elovich.

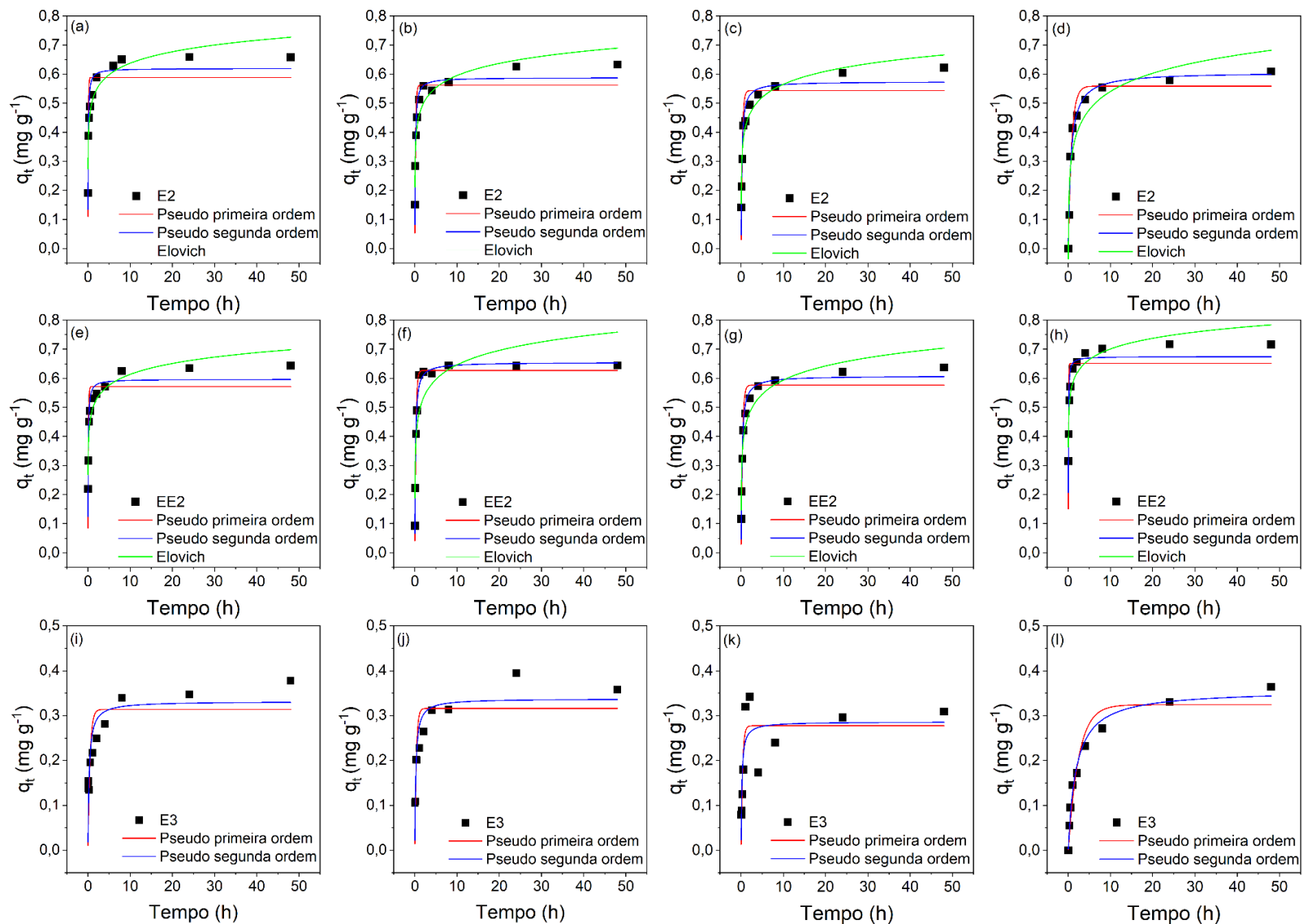
Comparando-se os estudos para os microplásticos degradados, a sorção do E3 foi mais bem descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem, apesar de terem apresentado baixos valores de  $R^2$  (**Tabela 5**). Em UP, os microplásticos degradados apresentaram o mesmo padrão do modelo cinético, enquanto para o meio AF, houve a mudança do modelo de pseudo primeira ordem para pseudo segunda ordem. O aumento de grupos oxigenados na superfície dos microplásticos pode ter influenciado as interações químicas entre o E3 e os microplásticos de poliamida, apesar de ter acontecido a diminuição na eficiência de sorção. Em geral, os processos de sorção dos CDE em microplásticos de poliamida prístino e degradados podem ser descritos tanto pelo modelo de pseudo segunda ordem quanto pelo modelo de Elovich, sugerindo ocorrência de uma sorção química e lenta na superfície dos microplásticos, porém processos como sorção física, troca iônica, difusão intrapartícula e filme também podem ocorrer simultaneamente em superfícies heterogêneas<sup>150</sup>.



**Tabela 4:** Parâmetros cinéticos para a sorção dos CDE nos microplásticos prístinos para as diferentes matrizes.

Modelo	Parâmetros	UP*			AMA*			AF*			AF/AMA*		
		E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3
Pseudo primeira ordem	$q_{e \text{ calc}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,5888	0,5121	0,3140	0,5623	0,6273	0,3164	0,5437	0,5771	0,2777	0,5589	0,6515	0,3243
	$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	12,40	9,78	2,09	5,94	4,12	2,88	3,56	3,19	2,94	1,24	15,89	0,41
	$R^2$	0,76	0,75	0,44	0,84	0,98	0,67	0,84	0,90	0,69	0,97	0,63	0,95
	$AIC$	-43,4	-44,3	-44,9	-46,7	-60,5	-48,5	-45,4	-48,6	-48,8	-54,5	-40,5	-62,0
Pseudo segunda ordem	$q_{e \text{ calc}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,6198	0,5968	0,3319	0,5882	0,6550	0,3378	0,5746	0,6086	0,2863	0,6074	0,6751	0,3571
	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	26,76	26,45	10,40	16,64	10,43	12,43	9,53	8,20	19,01	2,61	39,34	1,52
	$R^2$	0,91	0,89	0,62	0,94	0,99	0,80	0,93	0,97	0,66	0,97	0,84	0,98
	$AIC$	-52,9	-52,6	-48,6	-57,0	-70,0	-53,8	-53,4	-60,1	-47,9	-56,4	-49,1	-73,9
Elovich	$\alpha \text{ (mg g}^{-1}\text{h}^{-1}\text{)}$	416,37	471,04	nc**	121,63	59,65	nc**	41,96	34,45	nc**	3,62	3167,90	nc**
	$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	17,56	18,53	nc**	16,65	13,95	nc**	15,53	14,30	nc**	11,09	18,97	nc**
	$R^2$	0,90	0,92	nc**	0,92	0,79	nc**	0,96	0,94	nc**	0,90	0,89	nc**
	$AIC$	-53,60	-56,56	nc**	-54,15	-40,51	nc**	-59,69	-53,83	nc**	-43,95	-54,17	nc**

\*UP: água ultrapura; AMA: água do mar artificial; AF: água com ácido fúlvico; AF/AMA: água do mar artificial com ácido fúlvico. \*\*nc: indica que o modelo não convergiu.

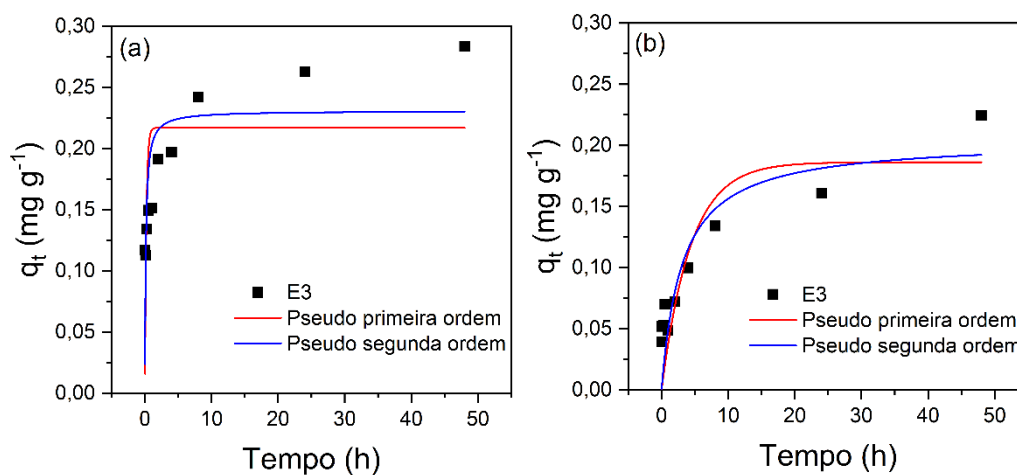


**Figura 17:** Cinética de sorção dos CDE nos microplásticos prístinos. As figuras representam os estudos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.

**Tabela 5:** Parâmetros cinéticos para a sorção do E3 nos microplásticos degradados nas matrizes UP e AF.

Modelo	Parâmetros	UP*	AF*
Pseudo primeira ordem	$q_{e\text{ calc}} (\text{mg g}^{-1})$	0,2171	0,1862
	$k_1 (\text{h}^{-1})$	4,61	0,23
	$R^2$	0,22	0,66
	$AIC$	-49,28	-58,12
Pseudo segunda ordem	$q_{e\text{ calc}} (\text{mg g}^{-1})$	0,2309	0,2046
	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1})$	30,06	1,58
	$R^2$	0,46	0,73
	$AIC$	-52,95	-60,41

UP: água ultrapura; AF: água com ácido fúlvico.

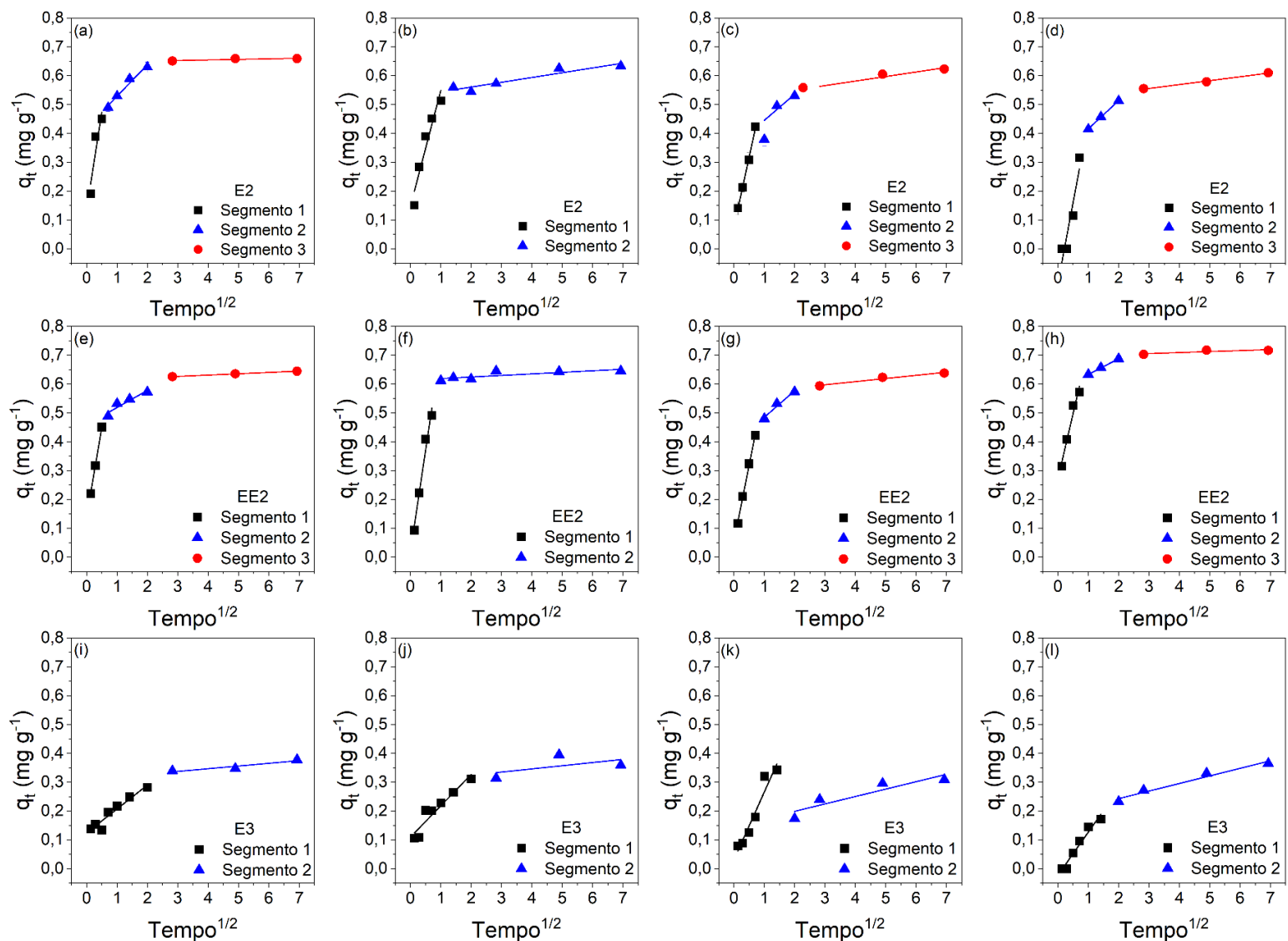


**Figura 18:** Cinética de sorção de E3 nos microplásticos degradados em (a) UP e (b) AF. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.

Os modelos de difusão intrapartícula e filme também foram ajustados aos dados experimentais. O modelo de difusão intrapartícula assume que a sorção ocorre por difusão do sorbato através dos poros do material sorvente<sup>151</sup>. Os

gráficos de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  são mostrados nas **Figura 19** e **Figura 20**, e os valores de  $k_i$ ,  $C$  e  $R^2$  são apresentados na **Tabela 6**. Se os gráficos resultam em uma linha reta passando pela origem, presume-se que o processo de sorção é controlado apenas pela difusão intrapartícula. Por outro lado, se os dados mostram mais de uma etapa linear, assume-se que a difusão intrapartícula não é a única etapa a controlar o processo<sup>152</sup>. Como pode ser observado, os gráficos obtidos exibem múltiplas retas, sugerindo a ocorrência de sorção em múltiplos estágios.

A primeira linha representa o transporte de massa externa entre a fase sólida e a fase líquida, enquanto o segundo estágio linear se refere à sorção gradual com controle de difusão intrapartícula<sup>144,152</sup>. A terceira parte pode ser descrita como sendo controlada pela dinâmica de sorção/dessorção do processo de equilíbrio<sup>144,153</sup>. Para todas as condições,  $k_i$  do primeiro estágio foi maior do que o segundo estágio, indicando que a taxa de sorção do primeiro estágio, que envolve o transporte de moléculas de CDE da fase líquida para o limite do sólido adsorvente, é maior do que o segundo estágio.

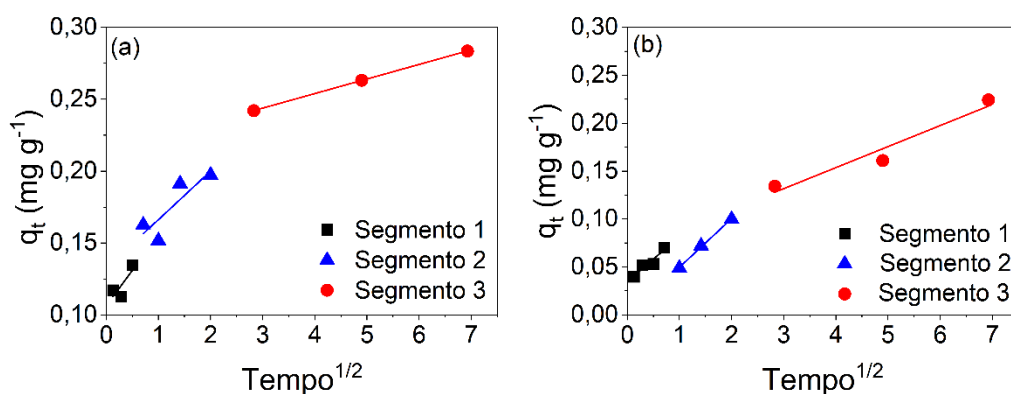


**Figura 19:** Cinética de difusão intrapartícula para a sorção dos CDE em microplásticos prístinos. As figuras representam os estudos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP, (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.

**Tabela 6:** Parâmetros de difusão intrapartícula para a sorção dos CDE nos microplásticos prístinos nas diferentes matrizes.

Parâmetros	UP*			AMA*			AF*			AF/AMA*			
	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	
Segmento 1	<i>ki</i>	0,6759	0,6227	0,0823	0,4012	0,7043	0,1086	0,3853	0,5268	0,2349	0,5588	0,0548	0,1491
	<i>C</i>	0,1362	0,1391	0,1246	0,1473	0,0180	0,1096	0,0745	0,0545	0,0310	-0,1189	0,5783	-0,0224
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,87	0,99	0,93	0,92	0,97	0,90	0,99	0,99	0,93	0,89	0,99	0,95
Segmento 2	<i>ki</i>	0,1093	0,0594	0,0094	0,0166	0,0054	0,0110	0,0905	0,0923	0,0257	0,0978	0,4529	0,0263
	<i>C</i>	0,4195	0,4591	0,3094	0,5274	0,6135	0,3020	0,3547	0,3922	0,1478	0,3178	0,2714	0,1906
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,97	0,89	0,89	0,89	0,67	0,31	0,94	0,97	0,84	0,99	0,96	0,97
Segmento 3	<i>ki</i>	0,0020	0,0046	nd**	nd**	nd**	nd**	0,0157	0,0109	nd**	0,0135	0,0035	nd**
	<i>C</i>	0,6466	0,6125	nd**	nd**	nd**	nd**	0,5184	0,5647	nd**	0,5151	0,6949	nd**
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,70	0,99	nd**	nd**	nd**	nd**	0,94	0,96	nd**	0,99	0,70	nd**

\*UP: água ultrapura; AMA: água do mar artificial; AF: água com ácido fúlvico; AF/AMA: água do mar artificial com ácido fúlvico; \*\*nd: não detectado.



**Figura 20:** Cinética de difusão intrapartícula para a sorção de E3 em microplásticos degradados em (a) UP e (b) AF. Condições do experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.

**Tabela 7:** Parâmetros de difusão intrapartícula para a sorção do E3 nos microplásticos degradados.

Parâmetros		UP	AF
Segmento 1	<i>Ki</i>	0,0495	0,0472
	<i>C</i>	0,1063	0,0345
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,65	0,90
Segmento 2	<i>Ki</i>	0,0338	0,0507
	<i>C</i>	0,1326	-9,9x10 <sup>-4</sup>
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,74	0,99
Segmento 3	<i>Ki</i>	0,0101	0,0219
	<i>C</i>	0,2135	0,0661
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,99	0,94

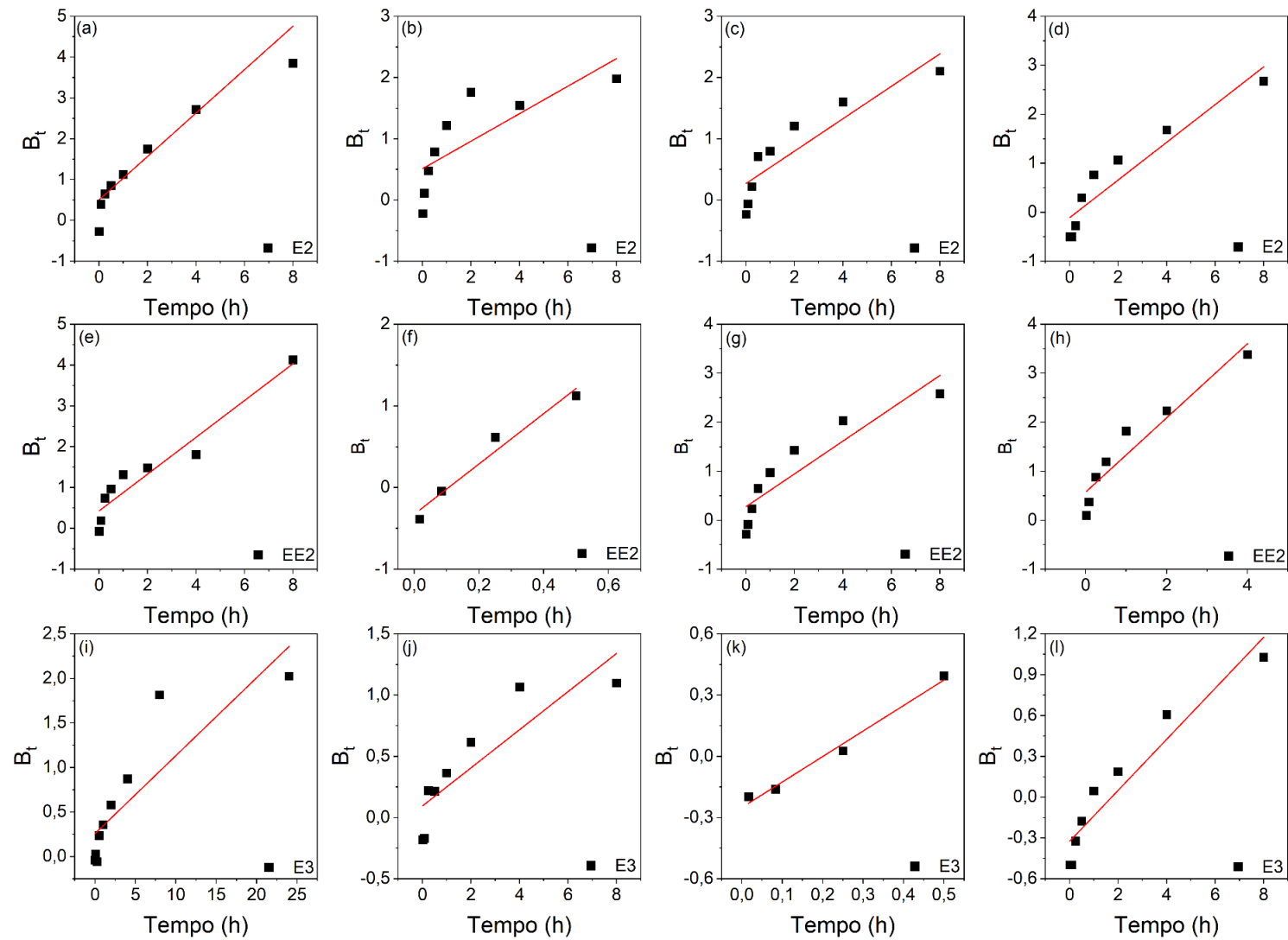
\*UP: água ultrapura; AF: água com ácido fúlvico.

A sorção do E3 nos microplásticos prístinos ocorreu em dois estágios para todos os meios estudados, assim como a sorção do E2 e EE2 em AMA. O primeiro estágio estaria relacionado a difusão nos macros e mesoporos, enquanto o segundo estágio está relacionado à difusão nos microporos e ao equilíbrio de sorção/dessorção<sup>152</sup>. Em contrapartida, a sorção do E2 e EE2 nas outras três matrizes apresentaram três estágios definidos. Por outro lado, nos

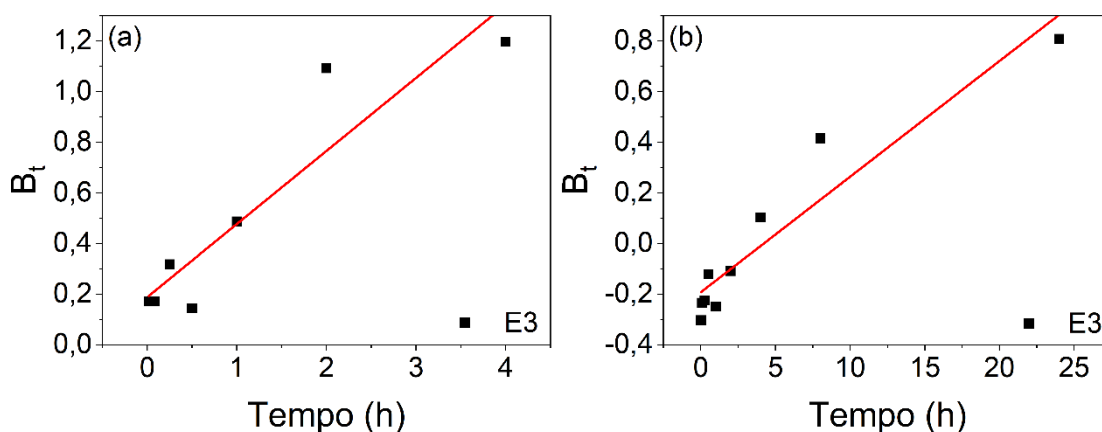
microplásticos degradados, houve uma mudança de comportamento, visto que o E3 passou a apresentar três estágios definidos ao invés de dois, o que pode ser explicado pela sorção mais lenta do E3 nos microplásticos degradados. Uma vez que nenhuma das fases passa pela origem, assume-se que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante em nenhum dos processos de sorção, o está alinhado ao fato dos microplásticos apresentarem uma quantidade pequena de poros<sup>151,153</sup>.

Os gráficos de Boyd também são úteis para prever as etapas de limitantes dos processos de sorção; se é governada pela difusão por filme (transferência de massa externa ao redor da partícula adsorvente) ou difusão intrapartícula<sup>151,153-155</sup>. Quando os dados de sorção, obtidos por meio do gráfico de  $B_t$  versus tempo, resultam em uma linha reta e passam pela origem, há evidências de que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da taxa do processo de sorção; caso contrário, a difusão do filme também está envolvida no processo<sup>151,153,156</sup>. Como pode ser visto nas **Figura 21** e **Figura 22**, os gráficos de Boyd não apresentaram linearidade para a maioria das condições, atestando o envolvimento da difusão por filme no processo de sorção.





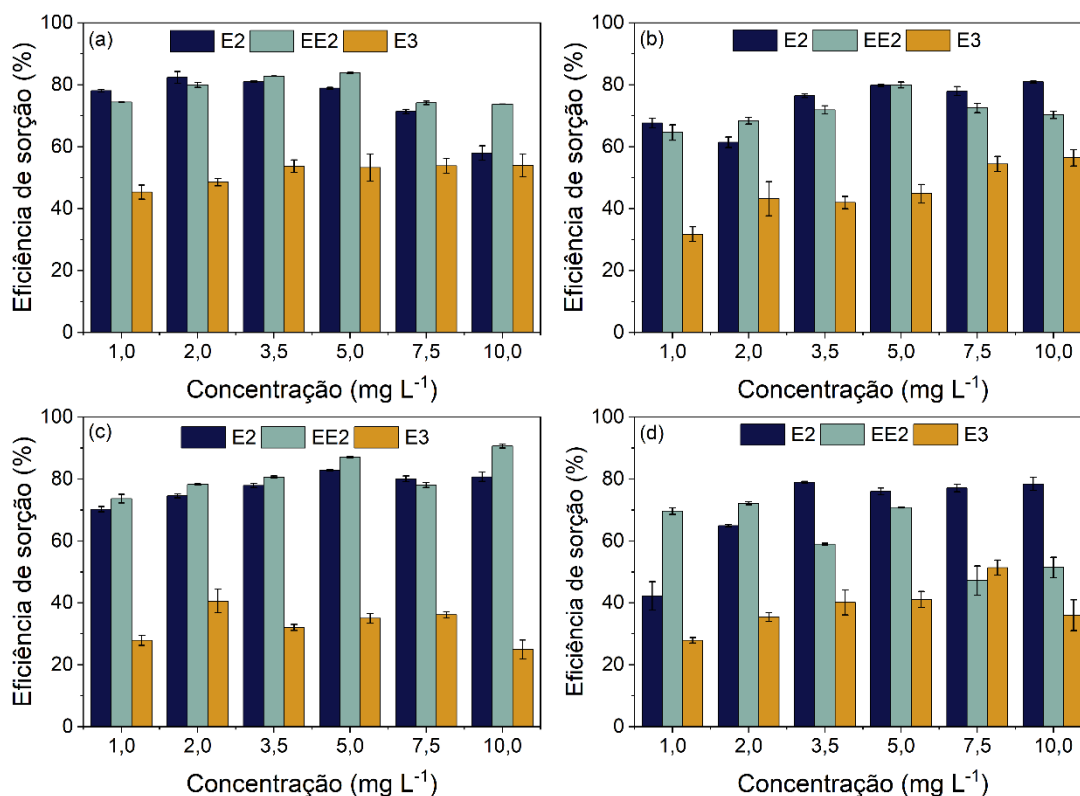
**Figura 21:** Gráfico de Boyd para a sorção dos CDE em microplásticos prístinos. As figuras representam os estudos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP, (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração CDE = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contato = 48h.



**Figura 22:** Gráfico de Boyd para a sorção do E3 nos microplásticos de poliamida degradados em (a) UP e (b) AF.

### 5.2.3. Efeito da concentração

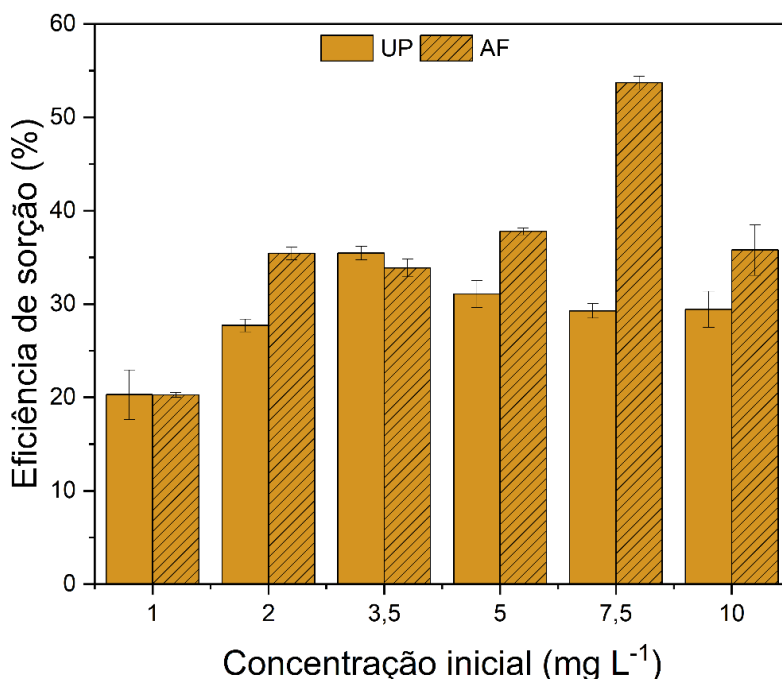
De acordo com a **Figura 23**, a eficiência de sorção de E2 na poliamida diminuiu significativamente em UP com o aumento da concentração de 5,00 mg L<sup>-1</sup> para 10,0 mg L<sup>-1</sup> ( $p < 0,05$ ). Ao contrário, em AMA, AF e AF/AMA, a eficiência de sorção aumentou com o aumento da concentração de E2 ( $p < 0,05$ ). Este fenômeno pode estar relacionado ao efeito *salting out*, onde a presença de sais em AMA e AF/AMA reduziu a solubilidade do E2 favorecendo sua sorção em concentrações mais elevadas. Por outro lado, eficiência de sorção das concentrações mais baixas foi consideravelmente maior em UP em comparação com as outras matrizes de água ( $p < 0,05$ ). A eficiência de sorção do EE2 seguiu o mesmo padrão em UP e AMA; entretanto, a eficiência de sorção no AMA foi significativamente menor quando comparada ao UP em quase todos os pontos de concentração, com exceção de 7,50 mg L<sup>-1</sup> ( $p < 0,05$ ) (**Figura 23**). Esse comportamento confirma que a salinidade influencia a afinidade de sorção de EE2 em microplásticos de poliamida. A presença de matéria orgânica promoveu grandes valores de eficiência de sorção nas maiores concentrações de EE2, chegando a 90%, o que pode indicar que a matéria orgânica também interage com o EE2, provavelmente por meio de interações hidrofóbicas ou complexação <sup>112</sup>. No meio AF/AMA, a sorção de EE2 foi inibida em pontos de maior concentração, atingindo menos de 50% da eficiência de sorção.



**Figura 23:** Eficiência de sorção de CDE em microplásticos de poliamida prístinos sob (a) UP, (b) AMA, (c) AF e (d) AF/AMA. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>.

Com relação ao composto E3, foi possível observar um aumento na eficiência de sorção com a concentração em meio UP, AMA e AF/AMA, enquanto em AF a eficiência de sorção variou aleatoriamente entre as concentrações (**Figura 23**). No entanto, a eficiência de sorção diminuiu em AMA, AF e AF/AMA em comparação com UP, indicando que os fatores ambientais estudados impactaram negativamente a interação de E3 com poliamida (**Figura 23**). Com esses resultados, pode-se esperar que o E3 tenha sua sorção inibida em sistemas marinhos e de água doce, onde há a presença de matéria orgânica, uma vez que neste estudo evidencia-se uma diminuição na eficiência de sorção com o aumento da complexidade da matriz<sup>157</sup>. Quando utilizados os microplásticos de poliamida degradados, pode-se perceber que não houve diferença significativa entre a sorção do E3 em 1 mg L<sup>-1</sup> para os meios UP e AF (**Figura 24**). Esse comportamento pode indicar que os microplásticos presentes no meio ambiente expostos a radiação UV não são afetados pela matéria orgânica na interação com o E3. Em comparação com os microplásticos prístinos, pode-se perceber que

houve uma diminuição na eficiência de sorção no meio UP, tendo-se preservado o padrão de sorção. Na presença de matéria orgânica, os microplásticos prístinos apresentaram um aumento em relação aos degradados até a concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup>, tendo o padrão invertido para as concentrações maiores (**Figura 23c** e **Figura 24**) e pode estar relacionado a maior interação do ácido fúlvico com os microplásticos degradados agindo como pontes entre o E3 e os microplásticos em concentrações mais elevadas.

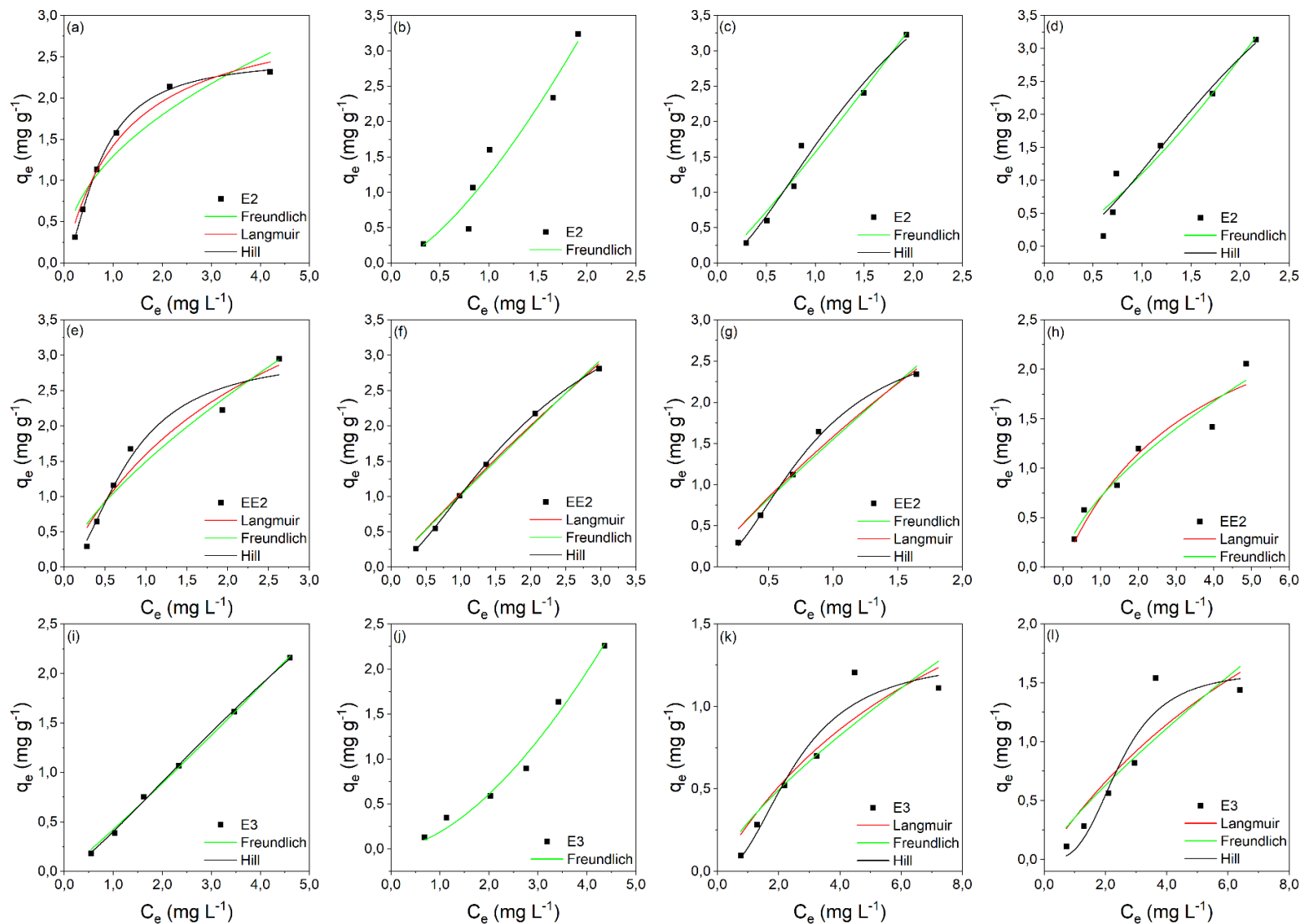


**Figura 24:** Eficiência de sorção do E3 em microplásticos de poliamida degradados em (a) UP e AF. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>.

As isotermas de sorção descritas pelos modelos de Freundlich, Langmuir e Hill são apresentadas nas **Figura 25** e **Figura 26**, e os parâmetros de ajuste estão listados nas **Tabela 8** e **Tabela 9**. O modelo de Freundlich apresentou um bom ajuste ( $R^2 > 0,89$ ) para quase todas as condições estudadas, com exceção de EE2 em AF e E3 em AF/AMA nos microplásticos prístinos e E3 em AF nos microplásticos degradados. Este modelo geralmente descreve um processo de sorção multicamadas, onde a constante não linear  $1/n$  indica a favorabilidade da sorção dos compostos em interagir com a poliamida. A sorção de E2 na poliamida prístino demonstrou ser desfavorável ( $1/n > 1$ ) nos meios AMA, AF e AF/AMA, e favorável em UP ( $0,1 < 1/n < 0,5$ )<sup>158</sup>. O composto EE2 apresentou

valores de  $1/n$  na faixa de 0,5 a 1 para todas as matrizes de água, indicando a ocorrência de um processo de sorção linear<sup>158</sup>. A sorção de E3 foi considerada desfavorável em UP e AMA, enquanto foi descrita linear em AF e AF/AMA nos microplásticos prístinos. Para os microplásticos degradados, a sorção do E3 foi considerada linear para os meios UP e AF. O modelo de Langmuir não convergiu para E3 em UP e AMA e para E2 em AMA, AF e AF/AMA nos microplásticos prístinos, no entanto, teve o maior ajuste para EE2 em AMA, juntamente com os modelos de Freundlich e Hill ( $R^2 > 0,99$ ).

O modelo de Hill, por outro lado, descreve a ocorrência de um fenômeno cooperativo, onde o CDE ligado pode influenciar a capacidade de ligação de outros sítios de sorção<sup>159</sup>. O coeficiente cooperativo de Hill  $n_H$  descreve se o processo de sorção tem um processo cooperativo positivo ( $n_H > 1$ ), um processo não cooperativo ( $n_H = 1$ ) ou um processo cooperativo negativo ( $n_H < 1$ )<sup>113</sup>. Nos resultados encontrados, todos os valores de  $n_H$  foram maiores que um, mostrando que a ligação pode ocorrer por meio de um processo cooperativo positivo. Além disso, os valores positivos de  $K_H$  mostram que as interações intermoleculares, como as interações hidrofóbicas e eletrostáticas, tiveram um importante papel no processo de sorção<sup>113</sup>.

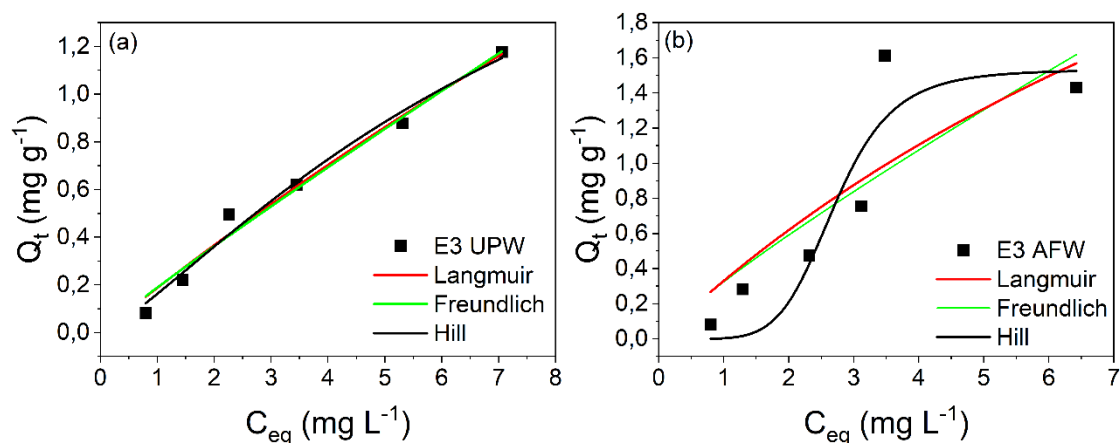


**Figura 25:** Isotermas não lineares de Freundlich, Langmuir e Hill para a sorção nos microplásticos de poliamida prístinos de E2 em (a) UP, (b) AMA, (c) AF, (d) AF/AMA; EE2 em (e) UP, (f) AMA, (g) AF, (h) AF/AMA; E3 em (i) UP, (j) AMA, (k) AF e (l) AF/AMA. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>.

**Tabela 8:** Parâmetros para as isotermas de sorção dos CDE nos microplásticos de poliamida prístinos nas diferentes matrizes.

Modelos	Parâmetros	UP*			AMA*			AF*			AF/AMA*		
		E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3	E2	EE2	E3
Freundlich	$K_F(L\ g^{-1})$	1,29	1,49	0,42	1,23	1,02	0,19	1,56	1,55	0,29	1,11	0,71	0,35
	$1/n_F$	0,47	0,70	1,07	1,45	0,96	1,69	1,12	0,90	0,74	1,37	0,62	0,83
	$R^2$	0,89	0,94	0,99	0,94	0,99	0,98	0,97	0,96	0,84	0,94	0,94	0,79
	$AIC$	0,59	0,12	-23,28	0,99	-9,71	-10,33	-3,92	11,14	-4,21	0,75	-5,68	1,09
Langmuir	$K_L(L\ mg^{-1})$	0,83	0,40	nc**	nc**	0,04	nc**	nc**	0,15	0,12	nc**	0,28	0,08
	$q_m(mg\ g^{-1})$	3,13	5,56	nc**	nc**	26,88	nc**	nc**	11,84	2,69	nc**	3,21	4,46
	$R^2$	0,97	0,95	nc**	nc**	0,99	nc**	nc**	0,96	0,88	nc**	0,92	0,82
	$AIC$	-7,67	-1,19	nc**	nc**	-10,77	nc**	nc**	10,21	-5,73	nc**	-4,20	0,33
Hill	$q_m(mg\ g^{-1})$	2,49	3,01	7,98	nc**	4,54	nc**	5,99	2,89	1,30	5,94	nc**	1,60
	$K_H(L\ mg^{-1})$	0,61	0,64	18,97	nc**	3,42	nc**	2,61	0,64	8,12	4,18	nc**	18,05
	$n_H$	1,60	1,86	1,27	nc**	1,58	nc**	1,63	2,06	2,23	1,95	nc**	3,20
	$R^2$	0,99	0,96	0,99	nc**	0,99	nc**	0,98	0,99	0,94	0,95	nc**	0,91
	$AIC$	1,17	26,72	2,09	nc**	-5,97	nc**	24,69	**nc	20,34	30,13	nc**	26,00

\*UP: água ultrapura; AMA: água do mar artificial; AF: água com ácido fúlvico; AF/AMA: água do mar artificial com ácido fúlvico; \*\*nc: indica que o modelo não convergiu.



**Figura 26:** Isotermas não lineares de Freundlich, Langmuir e Hill para a sorção de E3 nos microplásticos degradados para (a) UP e (b) AF. Condições experimentais: temperatura = 25°C, dosagem = 2,5 g L<sup>-1</sup>.

**Tabela 9:** Parâmetros para as isotermas de sorção do E3 nos microplásticos degradados.

Modelos	Parâmetros	UP*	AF*
Freundlich	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	0,19	0,32
	$1/n$	0,94	0,86
	$R^2$	0,98	0,71
	$AIC$	-17,43	3,87
Langmuir	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,02	0,07
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	8,62	5,09
	$R^2$	0,98	0,72
	$AIC$	-17,89	3,49
Hill	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	2,55	1,53
	$K_H$ (L mg <sup>-1</sup> )	14,72	413,95
	$n_H$	1,27	6,04
	$R^2$	0,98	0,84
	$AIC$	11,24	30,31

\*UP: água ultrapura; AF: água com ácido fúlvico; \*\*nc: indica que o modelo não convergiu.



### 5.3. Mecanismos de sorção

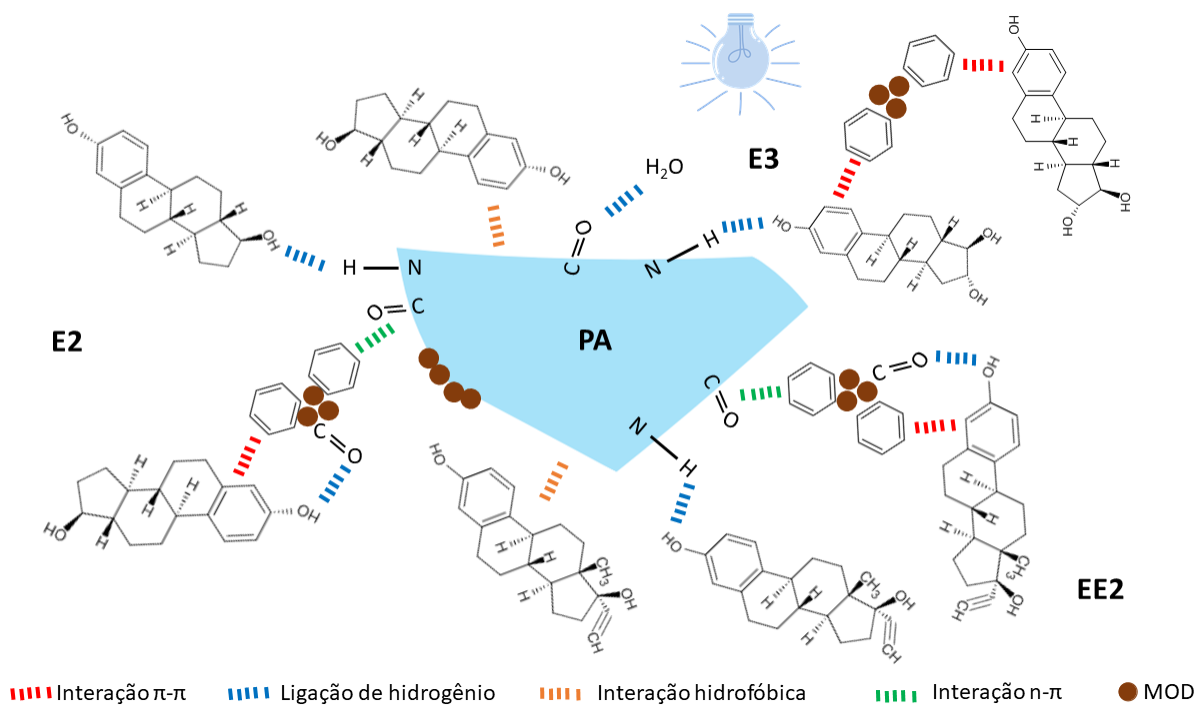
De acordo com os resultados obtidos pela cinética de sorção e dos modelos de isotermas pôde-se sugerir que a interação entre os contaminantes E2, EE2 e E3 com os microplásticos de poliamida prístinos e degradados está relacionada tanto com interações químicas quanto físicas. Na literatura, diversos mecanismos são frequentemente citados quanto à sorção de contaminantes orgânicos em microplásticos. Dentro os mais apontados estão as interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  e Van der Waals. As interações hidrofóbicas são sugeridas como um dos mecanismos mais importante na interação entre contaminantes orgânicos e microplásticos, uma vez que os compostos orgânicos geralmente apresentam valores elevados de coeficiente de partição n-octanol/água ( $\log K_{ow}$ ). Os valores de  $\log K_{ow}$  dos CDE estudados são superiores a 2 (**Tabela 1**), sendo classificados como compostos hidrofóbicos<sup>160</sup>. Há estudos que correlacionaram positivamente a eficiência de sorção de CDE com o grau de hidrofobicidade do microplástico, evidenciando a grande contribuição das interações hidrofóbicas<sup>161</sup>. Para os microplásticos prístinos, as medidas de ângulo de contato mostraram que estes possuem um caráter ligeiramente hidrofóbico; portanto, espera-se que as interações hidrofóbicas contribuam para o processo de sorção, conforme observado por outros autores<sup>142</sup>. No entanto para os microplásticos degradados, que apresentaram caráter ligeiramente menos hidrofóbico, espera-se que a interação com o E3 ocorra majoritariamente em decorrência de outros mecanismos de sorção e não por interações hidrofóbicas.

Estudos prévios mostram que na interação entre contaminantes e microplásticos de poliamida, há a ocorrência predominante de ligações de hidrogênio<sup>111,162</sup>. O oxigênio da carbonila no grupo amida apresenta pares de elétrons isolados, que estão disponíveis para formar ligações de hidrogênio intermoleculares com os grupos doadores hidroxila fenólica e alquilenos dos CDE (**Figura 27**)<sup>142</sup>. Esse tipo de interação entre contaminantes e microplásticos se torna mais pronunciado com a degradação dos microplásticos uma vez que há um aumento de grupos oxigenados na superfície do material polimérico disponíveis<sup>125</sup>.

Em corpos aquáticos, o comportamento de sorção de contaminantes ambientais pode ser influenciado por íons de sais dissolvidos. Conforme discutido

previamente, a salinidade influenciou os processos de sorção de CDE nos microplásticos prístinos de formas diferentes. Geralmente, na maioria dos corpos de água, as superfícies dos microplásticos tornam-se carregadas negativamente e, portanto, são susceptíveis a atrair espécies carregadas positivamente<sup>95,97</sup>. Os CDE estudados apresentam-se como moléculas neutras em pH abaixo de 10 ( $pK_a > 10$ ; **Tabela 1**). Todos os experimentos foram realizados em pH próximo de 7; portanto, não é provável que ocorram interações eletrostáticas entre o CDE e os microplásticos de poliamida. No entanto, em baixas concentrações houve uma clara inibição da capacidade de sorção de E2 em água salina, o que pode estar relacionado à competição pelos sítios de sorção, uma vez que os cátions dissolvidos podem se ligar por meio de interações eletrostáticas, reduzindo a disponibilidade dos sítios sortivos na poliamida para sorção do E2<sup>163</sup>. Por outro lado, em concentrações mais elevadas, a salinidade teve um efeito positivo na capacidade de sorção do E2 na poliamida, o que pode ser explicado pela ocorrência do efeito *salting out*, onde a solubilidade do E2 é diminuída, levando a maiores interações com os microplásticos. O que corrobora a suposição de que as interações hidrofóbicas tenham um papel importante na sorção do E2.

A sorção de EE2 também apresentou uma diminuição na interação nas matrizes de água salina em relação ao UP, o que também pode estar associado à competição pelos sítios de sorção. No entanto, em AF/AMA, esta inibição foi consideravelmente mais pronunciada nas concentrações mais elevadas de EE2, o que poderia indicar uma saturação dos sítios de sorção disponíveis. Finalmente, a sorção de E3 em microplásticos de poliamida também diminuiu em matrizes salinas, indicando que o E3 compete com os cátions dissolvidos pelos sítios de sorção de poliamida, assim como o outro CDE. No entanto, AF/AMA apresentou maior inibição na sorção de E3 em comparação com AMA, o que está associado à presença de matéria orgânica. Essa também desempenha um papel importante na interação de sorção de contaminantes e microplásticos em matrizes aquosas, e esse efeito mudará com a sua concentração e composição<sup>95</sup>. É provável que a presença de matéria orgânica diminua a capacidade de sorção de contaminantes para microplásticos, pois a ampla distribuição dos grupos funcionais leva a interações intermoleculares com os contaminantes e/ou microplásticos, bem como competição pelos sítios sortivos e cobertura da superfície dos microplásticos<sup>95,97</sup>.



**Figura 27:** Interações de sorção sugeridas entre microplásticos de poliamida e 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3).

O ácido fúlvico (usado como um *proxy* para matéria orgânica) tem grupos funcionais carboxila em sua estrutura. Esses grupos podem atuar como grupos retiradores de elétrons, o que reduz a densidade eletrônica do sistema  $\pi$  dos anéis aromáticos do ácido fúlvico, levando a formação de anéis benzeno substituídos por carboxilas que atuam como receptores de elétrons<sup>164</sup>. Dessa forma, o ácido fúlvico pode se ligar por meio da interação n- $\pi$  doador-receptor de elétrons entre os grupos carbonila da poliamida e o anel aromático do ácido fúlvico, reduzindo assim a disponibilidade de locais de sorção para os CDE (**Figura 27**)<sup>164</sup>.

A sorção entre E2 e poliamida diminuiu em concentrações mais baixas na presença de matéria orgânica, enquanto a interação de sorção foi promovida em concentrações mais altas de AF e AF/AMA. Em concentrações mais baixas de E2, é provável que a matéria orgânica seja sorvida primeiro na superfície dos microplásticos, competindo com as moléculas de E2 pelos locais de sorção disponíveis, inibindo assim a sorção de E2 na poliamida. No entanto, conforme a concentração de E2 aumenta e fica mais disponível, a matéria orgânica sorvida pode atuar como uma ponte entre o E2 e a poliamida<sup>97,112</sup>. Ao contrário do esperado pelos resultados cinéticos, a matéria orgânica teve grande influência na

sorção do EE2 e da poliamida com o aumento da concentração de EE2, o que também pode ser explicado por uma possível ponte ligando os microplásticos. Por outro lado, AF/AMA apresentou a menor interação entre o EE2 e a poliamida, o que pode estar associado à saturação dos sítios de sorção por cátions dissolvidos e ácido fúlvico, uma vez que o aumento da força iônica do meio favorece a sorção de substâncias húmicas no microplástico<sup>126,164</sup>.

A sorção E3 nos microplásticos prístinos nos meios AF e AF/AMA foi consideravelmente menor do que em UP e AMA. Esse comportamento indica que a matéria orgânica se liga fortemente ao E3, conforme relatado por estudos anteriores<sup>165</sup>. O grande número de grupos aromáticos e carboxílicos do ácido fúlvico favorece as ligações  $\pi$ - $\pi$  e de hidrogênio entre a matéria orgânica e o E3, diminuindo a disponibilidade do E3 para microplásticos de poliamida<sup>165</sup>. Na interação com os microplásticos degradados, o E3 apresentou uma diminuição na eficiência de sorção comparado aos microplásticos prístinos, o que pode ser explicado pela composição química do ácido fúlvico, onde um aumento nos grupos oxigenados na superfície dos microplásticos favoreceu a interação E3 – ácido fúlvico.

Os fatores que governam as interações dos microplásticos nos sistemas aquáticos são mais complexos do que os destacados neste trabalho. O tempo de exposição às intempéries, a presença de diferentes tipos de contaminantes, mudanças no pH e temperatura através dos sistemas de água doce, estuário e marinho são alguns dos diversos fatores que afetarão a interação dos contaminantes com os microplásticos ambientais. No entanto, os resultados encontrados demonstram que os microplásticos de poliamida prístinos e degradados podem servir de vetores dos compostos estudados tanto nos ambientes marinhos quanto nos de água doce. Além disso, foi observado mudanças no comportamento de sorção com a degradação mostrando que os processos de degradação que resultam na oxidação da superfície dos microplásticos podem influenciar na interação dessas partículas com os contaminantes ambientais.

## 6. Conclusões e considerações finais

No presente trabalho foi investigado o comportamento sortivo de CDE em microplásticos de poliamida prístinos e degradados sob condições ambientais simuladas, com os resultados sugerindo que os microplásticos de poliamida podem atuar potencialmente como vetores dos contaminantes estudados em sistemas ambientais. Os microplásticos de poliamida fotodegradados apresentaram mudanças na hidrofobicidade, que foi constatada pelo aumento dos grupos polares na superfície do material. Outros fatores como cristalinidade e área superficial não tiveram alterações no período de degradação utilizado nesse estudo. A poliamida prístina apresentou maior afinidade tanto para E2 quanto para EE2, atingindo eficiências de sorção de até 90%. O E3 apresentou a menor afinidade para os microplásticos prístinos atingindo cerca de 50% de sorção. Por outro lado, para os microplásticos degradados, o E3 teve sua sorção diminuída, principalmente devido ao caráter menos hidrofóbico dos microplásticos após fotodegradação, que pode estar relacionado com a interação entre os microplásticos e as moléculas de água do meio. Os mecanismos de sorção envolveram tanto a difusão intrapartícula quanto a difusão por filme para todas as condições estudadas. Além disso, o modelo de difusão intrapartícula mostrou que os processos de sorção envolvem múltiplos estágios, sendo a taxa de sorção do transporte da fase líquida para a superfície dos microplásticos mais rápida que a difusão intrapartícula. O modelo Freundlich foi bem ajustado para quase todas as condições. Os mecanismos interação entre os microplásticos de poliamida e os CDE demonstraram ser principalmente por meio de interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio, bem como pontes entre CDE, matéria orgânica e microplástico. Embora este estudo possa não representar condições completamente realistas em comparação com as que ocorrem no meio ambiente, espera-se que os resultados encontrados contribuam para a compreensão dos riscos ambientais dos microplásticos e o papel que a salinidade, matéria orgânica e a fotodegradação desempenham na afinidade da interação de contaminantes e microplásticos.

## Referências

- (1) Plastics Europe. Plastics - the Facts. **2021**.
- (2) Guo, X.; Wang, J. The Chemical Behaviors of Microplastics in Marine Environment: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *142* (March), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.019>.
- (3) Li, C.; Busquets, R.; Campos, L. C. Assessment of Microplastics in Freshwater Systems: A Review. *Sci. Total Environ.* **2020**, *707*, 135578. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135578>.
- (4) Oliveira Castro, R.; Silva, M. L.; Marques, R. C.; De Araújo, F. V. Evaluation of Microplastics in Jurujuba Cove, Niterói, RJ, Brazil, an Area of Mussels Farming. *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, *110*, 555–558. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.037>.
- (5) Barnes, D. K. A.; Galgani, F.; Thompson, R. C.; Barlaz, M. Accumulation and Fragmentation of Plastic Debris in Global Environments. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2009**, *364* (1526), 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>.
- (6) Bläsing, M.; Amelung, W. Plastics in Soil: Analytical Methods and Possible Sources. *Science of the Total Environment*. Elsevier January 2018, pp 422–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>.
- (7) Nel, H. A.; Dalu, T.; Wasserman, R. J. Sinks and Sources: Assessing Microplastic Abundance in River Sediment and Deposit Feeders in an Austral Temperate Urban River System. *Sci. Total Environ.* **2018**, *612*, 950–956. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.298>.
- (8) Shim, W. J.; Hong, S. H.; Eo, S. E. Identification Methods in Microplastic Analysis: A Review. *Anal. Methods* **2017**, *9* (9), 1384–1391. <https://doi.org/10.1039/C6AY02558G>.
- (9) Thompson, R. C.; Olsen, Y.; Mitchell, R. P.; Davis, A.; Rowland, S. J.; John, A. W. G.; McGonigle, D.; Russell, A. E. Lost at Sea: Where Does All the

Plastic Go? *Science*, **2004**, 304 (May), 838.

- (10) Alam, F. C.; Sembiring, E.; Muntalif, B. S.; Suendo, V. Microplastic Distribution in Surface Water and Sediment River around Slum and Industrial Area (Case Study: Ciwalengke River, Majalaya District, Indonesia). *Chemosphere* **2019**, 224, 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.188>.
- (11) Bridson, J. H.; Patel, M.; Lewis, A.; Gaw, S.; Parker, K. Microplastic Contamination in Auckland (New Zealand) Beach Sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, 151 (December 2019), 110867. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110867>.
- (12) Dris, R.; Gasperi, J.; Mirande, C.; Mandin, C.; Guerrouache, M.; Langlois, V.; Tassin, B. A First Overview of Textile Fibers, Including Microplastics, in Indoor and Outdoor Environments. *Environ. Pollut.* **2017**, 221, 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>.
- (13) Kanhai, L. D. K.; Johansson, C.; Frias, J. P. G. L.; Gardfeldt, K.; Thompson, R. C.; O'Connor, I. Deep Sea Sediments of the Arctic Central Basin: A Potential Sink for Microplastics. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **2019**, 145, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.03.003>.
- (14) Liu, K.; Wang, X.; Fang, T.; Xu, P.; Zhu, L.; Li, D. Source and Potential Risk Assessment of Suspended Atmospheric Microplastics in Shanghai. *Sci. Total Environ.* **2019**, 675, 462–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.110>.
- (15) Mintenig, S. M.; Löder, M. G. J.; Primpke, S.; Gerdt, G. Low Numbers of Microplastics Detected in Drinking Water from Ground Water Sources. *Sci. Total Environ.* **2019**, 648, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>.
- (16) Pan, Z.; Liu, Q.; Sun, Y.; Sun, X.; Lin, H. Environmental Implications of Microplastic Pollution in the Northwestern Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, 146 (April), 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.031>.

- (17) Panno, S. V.; Kelly, W. R.; Scott, J.; Zheng, W.; McNeish, R. E.; Holm, N.; Hoellein, T. J.; Baranski, E. L. Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems. *Groundwater* **2019**, *57* (2), 189–196. <https://doi.org/10.1111/gwat.12862>.
- (18) Piehl, S.; Leibner, A.; Löder, M. G. J.; Dris, R.; Bogner, C.; Laforsch, C. Identification and Quantification of Macro- and Microplastics on an Agricultural Farmland. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36172-y>.
- (19) Zhou, Q.; Tu, C.; Fu, C.; Li, Y.; Zhang, H.; Xiong, K.; Zhao, X.; Li, L.; Waniek, J. J.; Luo, Y. Characteristics and Distribution of Microplastics in the Coastal Mangrove Sediments of China. *Sci. Total Environ.* **2020**, *703*, 134807. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134807>.
- (20) Jacob, H.; Besson, M.; Swarzenski, P. W.; Lecchini, D.; Metian, M. Effects of Virgin Micro-and Nanoplastics on Fish: Trends, Meta-Analysis, and Perspectives. *Cite This Environ. Sci. Technol* **2020**, *54*, 4733–4745. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05995>.
- (21) Jones, J. S.; Porter, A.; Muñoz-Pérez, J. P.; Alarcón-Ruales, D.; Galloway, T. S.; Godley, B. J.; Santillo, D.; Vagg, J.; Lewis, C. Plastic Contamination of a Galapagos Island (Ecuador) and the Relative Risks to Native Marine Species. *Sci. Total Environ.* **2021**, *789*, 147704. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147704>.
- (22) Amato-Lourenço, L. F.; Carvalho-Oliveira, R.; Júnior, G. R.; dos Santos Galvão, L.; Ando, R. A.; Mauad, T. Presence of Airborne Microplastics in Human Lung Tissue. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *416*, 126124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126124>.
- (23) Chen, Q.; Allgeier, A.; Yin, D.; Hollert, H. Leaching of Endocrine Disrupting Chemicals from Marine Microplastics and Mesoplastics under Common Life Stress Conditions. *Environ. Int.* **2019**, *130* (January), 104938. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104938>.
- (24) Zhou, X.; Zhang, T.; Song, L.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Cong, R.; Ji, C.; Luan,



- J.; Yao, L.; Zhang, W.; Song, N.; Wang, S. Prenatal Exposure to Di-n-Butyl Phthalate Induces Erectile Dysfunction in Male Adult Rats. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *219*, 112323. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112323>.
- (25) Corrie, L. M.; Kempe, M. N.; Blajkevitch, O.; Shang, D.; Helbing, C. C. Dioctyl Sodium Sulfosuccinate as a Potential Endocrine Disruptor of Thyroid Hormone Activity in American Bullfrog, *Rana (Lithobates) Catesbeiana*, Tadpoles. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2021**, *80* (4), 726–734. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00835-1>.
- (26) Rodrigues, S.; Silva, A. M.; Antunes, S. C. Assessment of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol Effects in *Daphnia Magna*: Life-History Traits, Biochemical and Genotoxic Parameters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28* (18), 23160–23173. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12323-5>.
- (27) Erni-Cassola, G.; Zadjelovic, V.; Gibson, M. I.; Christie-Oleza, J. A. Distribution of Plastic Polymer Types in the Marine Environment; A Meta-Analysis. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *369* (February), 691–698. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.067>.
- (28) Heinrich Böll Stiftung. *Atlas Do Plástico - Fatos e Números Sobre o Mundo Dos Polímeros Sintéticos*; 2020; Vol. 01.
- (29) ABIPLAST. Perfil 2020 - A Indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico No Brasil. **2020**, 01–51.
- (30) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), 25–29. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- (31) NOAA. What is the biggest source of pollution in the ocean? <https://oceanservice.noaa.gov/facts/pollution.html> (accessed Nov 18, 2021).
- (32) Lebreton, L.; Andrady, A. Future Scenarios of Global Plastic Waste Generation and Disposal. *Palgrave Commun.* **2019**, *5* (1), 1–11.

<https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>.

- (33) Lebreton, L. C. M.; Van Der Zwet, J.; Damsteeg, J. W.; Slat, B.; Andrady, A.; Reisser, J. River Plastic Emissions to the World's Oceans. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>.
- (34) Connan, M.; Perold, V.; Dilley, B. J.; Barbraud, C.; Cherel, Y.; Ryan, P. G. The Indian Ocean 'Garbage Patch': Empirical Evidence from Floating Macro-Litter. *Mar. Pollut. Bull.* **2021**, *169* (January). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112559>.
- (35) Van Sebille, E.; Aliani, S.; Law, K. L.; Maximenko, N.; Alsina, J. M.; Bagaev, A.; Bergmann, M.; Chapron, B.; Chubarenko, I.; Cózar, A.; Delandmeter, P.; Egger, M.; Fox-Kemper, B.; Garaba, S. P.; Goddijn-Murphy, L.; Hardesty, B. D.; Hoffman, M. J.; Isobe, A.; Jongedijk, C. E.; Kaandorp, M. L. A.; Khatmullina, L.; Koelmans, A. A.; Kukulka, T.; Laufkötter, C.; Lebreton, L.; Lobelle, D.; Maes, C.; Martinez-Vicente, V.; Morales Maqueda, M. A.; Poulain-Zarcos, M.; Rodríguez, E.; Ryan, P. G.; Shanks, A. L.; Shim, W. J.; Suaria, G.; Thiel, M.; Van Den Bremer, T. S.; Wichmann, D. The Physical Oceanography of the Transport of Floating Marine Debris. *Environ. Res. Lett.* **2020**, *15* (2). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab6d7d>.
- (36) Hohn, S.; Acevedo-Trejos, E.; Abrams, J. F.; Fulgencio de Moura, J.; Spranz, R.; Merico, A. The Long-Term Legacy of Plastic Mass Production. *Sci. Total Environ.* **2020**, *746*, 141115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141115>.
- (37) Hanun, J. N.; Hassan, F.; Jiang, J. J. Occurrence, Fate, and Sorption Behavior of Contaminants of Emerging Concern to Microplastics: Influence of the Weathering/Aging Process. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (5), 106290. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106290>.
- (38) Crawford, C. B.; Quinn, B. *Microplastic Pollutants*; 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00006-2>.
- (39) Baur, E.; Ruhrberg, K.; Woishnis, W. *Chemical Resistance of Commodity*

*Thermoplastics*; 2016. <https://doi.org/10.1016/c2012-0-06185-6>.

- (40) Worsfold, P.; Townshend, A.; Poole, C. *Encyclopedia of Analytical Science*; 2005; Vol. 2.
- (41) Zhang, K.; Hamidian, A. H.; Tubić, A.; Zhang, Y.; Fang, J. K. H.; Wu, C.; Lam, P. K. S. Understanding Plastic Degradation and Microplastic Formation in the Environment: A Review. *Environ. Pollut.* **2021**, *274*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116554>.
- (42) Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J. E. Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques - A Review. *Chemosphere* **2008**, *73* (4), 429–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>.
- (43) Wagner, M.; Lambert, S. *Freshwater Microplastics - The Handbook of Environmental?*; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5>.
- (44) Liu, L.; Xu, M.; Ye, Y.; Zhang, B. On the Degradation of (Micro)Plastics: Degradation Methods, Influencing Factors, Environmental Impacts. *Sci. Total Environ.* **2021**, No. xxxx, 151312. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151312>.
- (45) Jasso-Gastinel, C. F.; Kenny, J. M. *Modification of Polymer Properties*; 2016. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-02434-3>.
- (46) Gijsman, P.; Meijers, G.; Vitarelli, G. Comparison of the UV-Degradation Chemistry of Polypropylene, Polyethylene, Polyamide 6 and Polybutylene Terephthalate. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65* (3), 433–441. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00033-6).
- (47) Fernández-González, V.; Andrade, J. M.; Ferreira, B.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S. Monitorization of Polyamide Microplastics Weathering Using Attenuated Total Reflectance and Microreflectance Infrared Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *263*. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120162>.

- (48) Ren, Z.; Gui, X.; Wei, Y.; Chen, X.; Xu, X.; Zhao, L.; Qiu, H.; Cao, X. Chemical and Photo-Initiated Aging Enhances Transport Risk of Microplastics in Saturated Soils: Key Factors, Mechanisms, and Modeling. *Water Res.* **2021**, *202* (March), 117407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117407>.
- (49) Parodi, E.; Govaert, L. E.; Peters, G. W. M. Glass Transition Temperature versus Structure of Polyamide 6: A Flash-DSC Study. *Thermochim. Acta* **2017**, *657* (July), 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.021>.
- (50) Rabek, J. F. *Polymer Photodegradation*; 1995. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1>.
- (51) Stowe, B. S.; Fornes, R. E.; Gilbert, R. D. UV Degradation of Nylon 66. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **1974**, *3* (2), 159–197. <https://doi.org/10.1080/03602557408545026>.
- (52) Smith, L. M.; Aitken, H. M.; Coote, M. L. The Fate of the Peroxyl Radical in Autoxidation: How Does Polymer Degradation Really Occur? *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (9), 2006–2013. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00250>.
- (53) Andrés Juan, C.; Manuel Pérez de la Lastra, J.; Plou, F. J.; Pérez-Lebeña, E.; Reinbothe, S. Molecular Sciences The Chemistry of Reactive Oxygen Species (ROS) Revisited: Outlining Their Role in Biological Macromolecules (DNA, Lipids and Proteins) and Induced Pathologies. *Int. J. Mol. Sci* **2021**, *22*, 4642.
- (54) Nakano, M.; Takayama, K.; Shimizu, Y.; Tsuji, Y.; Inaba, H.; Migita, T. Spectroscopic Evidence for the Generation of Singlet Oxygen in Self-Reaction of Sec-Peroxy Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (7), 1974–1975. <https://doi.org/10.1021/ja00423a060>.
- (55) GESAMP. *SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: A GLOBAL ASSESSMENT*; 2015.
- (56) Karlsson, T. M.; Arneborg, L.; Broström, G.; Almroth, B. C.; Gipperth, L.;

- Hassellöv, M. The Unaccountability Case of Plastic Pellet Pollution. *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, 129 (1), 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.041>.
- (57) Kurniawan, S. B.; Said, N. S. M.; Imron, M. F.; Abdullah, S. R. S. Microplastic Pollution in the Environment: Insights into Emerging Sources and Potential Threats. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 23, 101790. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101790>.
- (58) Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T. S. Microplastics as Contaminants in the Marine Environment: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, 62 (12), 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>.
- (59) Amato-Lourenço, L. F.; dos Santos Galvão, L.; de Weger, L. A.; Hiemstra, P. S.; Vijver, M. G.; Mauad, T. An Emerging Class of Air Pollutants: Potential Effects of Microplastics to Respiratory Human Health? *Sci. Total Environ.* **2020**, 749, 141676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141676>.
- (60) Byrley, P.; George, B. J.; Boyes, W. K.; Rogers, K. Particle Emissions from Fused Deposition Modeling 3D Printers: Evaluation and Meta-Analysis. *Sci. Total Environ.* **2019**, 655, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.070>.
- (61) Napper, I. E.; Thompson, R. C. Release of Synthetic Microplastic Plastic Fibres from Domestic Washing Machines: Effects of Fabric Type and Washing Conditions. *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, 112 (1–2), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>.
- (62) Chen, H. L.; Gibbins, C. N.; Selvam, S. B.; Ting, K. N. Spatio-Temporal Variation of Microplastic along a Rural to Urban Transition in a Tropical River. *Environ. Pollut.* **2021**, 289, 117895. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117895>.
- (63) Baldwin, A. K.; Corsi, S. R.; Mason, S. A. Plastic Debris in 29 Great Lakes Tributaries: Relations to Watershed Attributes and Hydrology. *Environ. Sci.*

*Technol.*            **2016**,            50            (19),            10377–10385.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02917>.

- (64) UNEP. *Marine Plastic Debris and Microplastics*; 2016.
- (65) Browne, M. A.; Crump, P.; Niven, S. J.; Teuten, E.; Tonkin, A.; Galloway, T.; Thompson, R. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (21), 9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>.
- (66) Luo, Z.; Zhou, X.; Su, Y.; Wang, H.; Yu, R.; Zhou, S.; Xu, E. G.; Xing, B. Environmental Occurrence, Fate, Impact, and Potential Solution of Tire Microplastics: Similarities and Differences with Tire Wear Particles. *Sci. Total Environ.* **2021**, *795*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148902>.
- (67) Baensch-Baltruschat, B.; Kocher, B.; Stock, F.; Reifferscheid, G. Tyre and Road Wear Particles (TRWP) - A Review of Generation, Properties, Emissions, Human Health Risk, Ecotoxicity, and Fate in the Environment. *Sci. Total Environ.* **2020**, *733*, 137823. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137823>.
- (68) Turner, A. Paint Particles in the Marine Environment: An Overlooked Component of Microplastics. *Water Res. X* **2021**, *12*, 100110. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100110>.
- (69) Gaylarde, C. C.; Neto, J. A. B.; da Fonseca, E. M. Paint Fragments as Polluting Microplastics: A Brief Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2021**, *162* (October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111847>.
- (70) Wanner, P. Plastic in Agricultural Soils – A Global Risk for Groundwater Systems and Drinking Water Supplies? – A Review. *Chemosphere* **2021**, *264*, 128453. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128453>.
- (71) Qadeer, A.; Ajmal, Z.; Usman, M.; Zhao, X.; Chang, S. Agricultural Plastic Mulching as a Potential Key Source of Microplastic Pollution in the Terrestrial Ecosystem and Consequences. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *175* (July), 105855. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105855>.

- (72) Hays, H.; Cormons, G. Plastic Particles Found in Tern Pellets, on Coastal Beaches and at Factory Sites. *Mar. Pollut. Bull.* **1974**, *5* (3), 44–46. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(74\)90234-3](https://doi.org/10.1016/0025-326X(74)90234-3).
- (73) Rios Mendoza, L. M.; Leon Vargas, D.; Balcer, M. Microplastics Occurrence and Fate in the Environment. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *32*, 100523. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100523>.
- (74) Bertoldi, C.; Lara, L. Z.; Mizushima, F. A. d. L.; Martins, F. C. G.; Battisti, M. A.; Hinrichs, R.; Fernandes, A. N. First Evidence of Microplastic Contamination in the Freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. *Sci. Total Environ.* **2021**, *759*, 143503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143503>.
- (75) Peng, X.; Chen, M.; Chen, S.; Dasgupta, S.; Xu, H.; Ta, K.; Du, M.; Li, J.; Guo, Z.; Bai, S. Microplastics Contaminate the Deepest Part of the World's Ocean. *Geochemical Perspect. Lett.* **2018**, *9*, 1–5. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1829>.
- (76) Peeken, I.; Primpke, S.; Beyer, B.; Gütermann, J.; Katlein, C.; Krumpen, T.; Bergmann, M.; Hehemann, L.; Gerdts, G. Arctic Sea Ice Is an Important Temporal Sink and Means of Transport for Microplastic. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03825-5>.
- (77) Lusher, A. L.; Tirelli, V.; O'Connor, I.; Officer, R. Microplastics in Arctic Polar Waters: The First Reported Values of Particles in Surface and Sub-Surface Samples. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (October), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep14947>.
- (78) Eriksen, M.; Lebreton, L. C. M.; Carson, H. S.; Thiel, M.; Moore, C. J.; Borerro, J. C.; Galgani, F.; Ryan, P. G.; Reisser, J. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* **2014**, *9* (12), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- (79) Xu, S.; Ma, J.; Ji, R.; Pan, K.; Miao, A. J. Microplastics in Aquatic Environments: Occurrence, Accumulation, and Biological Effects. *Sci. Total*

*Environ.* **2020**, *703*, 134699.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134699>.

- (80) Petersen, F.; Hubbard, J. A. The Occurrence and Transport of Microplastics: The State of the Science. *Sci. Total Environ.* **2021**, *758*, 143936. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143936>.
- (81) Liu, Y.; You, J.; Li, Y.; Zhang, J.; He, Y.; Breider, F.; Tao, S.; Liu, W. Insights into the Horizontal and Vertical Profiles of Microplastics in a River Emptying into the Sea Affected by Intensive Anthropogenic Activities in Northern China. *Sci. Total Environ.* **2021**, *779*, 146589. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146589>.
- (82) Cable, R. N.; Beletsky, D.; Beletsky, R.; Wigginton, K.; Locke, B. W.; Duhaime, M. B. Distribution and Modeled Transport of Plastic Pollution in the Great Lakes, the World’s Largest Freshwater Resource. *Front. Environ. Sci.* **2017**, *5* (JUL), 1–18. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00045>.
- (83) Elizalde-Velázquez, G. A.; Gómez-Oliván, L. M. Microplastics in Aquatic Environments: A Review on Occurrence, Distribution, Toxic Effects, and Implications for Human Health. *Sci. Total Environ.* **2021**, *780*, 146551. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146551>.
- (84) Tibbetts, J.; Krause, S.; Lynch, I.; Smith, G. H. S. Abundance, Distribution, and Drivers of Microplastic Contamination in Urban River Environments. *Water (Switzerland)* **2018**, *10* (11). <https://doi.org/10.3390/w10111597>.
- (85) Ma, H.; Pu, S.; Liu, S.; Bai, Y.; Mandal, S.; Xing, B. Microplastics in Aquatic Environments: Toxicity to Trigger Ecological Consequences. *Environ. Pollut.* **2020**, *261*, 114089. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114089>.
- (86) Wang, W.; Gao, H.; Jin, S.; Li, R.; Na, G. The Ecotoxicological Effects of Microplastics on Aquatic Food Web, from Primary Producer to Human: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *173* (January), 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.113>.
- (87) Wright, S. L.; Thompson, R. C.; Galloway, T. S. The Physical Impacts of



- Microplastics Marine. *Environ. Pollut.* **2013**, 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>.
- (88) Ugwu, K.; Herrera, A.; Gómez, M. Microplastics in Marine Biota: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2021**, 169, 112540. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112540>.
- (89) Fred-Ahmadu, O. H.; Bhagwat, G.; Oluyoye, I.; Benson, N. U.; Ayejuyo, O. O.; Palanisami, T. Interaction of Chemical Contaminants with Microplastics: Principles and Perspectives. *Sci. Total Environ.* **2020**, 706, 135978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>.
- (90) Meng, Y.; Kelly, F. J.; Wright, S. L. Advances and Challenges of Microplastic Pollution in Freshwater Ecosystems: A UK Perspective. *Environ. Pollut.* **2020**, 256, 113445. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113445>.
- (91) Baptista Neto, J. A.; Gaylarde, C.; Beech, I.; Bastos, A. C.; da Silva Quaresma, V.; de Carvalho, D. G. Microplastics and Attached Microorganisms in Sediments of the Vitória Bay Estuarine System in SE Brazil. *Ocean Coast. Manag.* **2019**, 169 (September 2018), 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2018.12.030>.
- (92) da Costa Araújo, A. P.; Malafaia, G. Microplastic Ingestion Induces Behavioral Disorders in Mice: A Preliminary Study on the Trophic Transfer Effects via Tadpoles and Fish. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 401 (June 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123263>.
- (93) Santana, M. F. M.; Moreira, F. T.; Turra, A. Trophic Transference of Microplastics under a Low Exposure Scenario: Insights on the Likelihood of Particle Cascading along Marine Food-Webs. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, 121 (1–2), 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.061>.
- (94) Rahman, A.; Sarkar, A.; Yadav, O. P.; Achari, G.; Slobodnik, J. Potential Human Health Risks Due to Environmental Exposure to Nano- and Microplastics and Knowledge Gaps: A Scoping Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, 757, 143872. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143872>.

- (95) Mei, W.; Chen, G.; Bao, J.; Song, M.; Li, Y.; Luo, C. Interactions between Microplastics and Organic Compounds in Aquatic Environments: A Mini Review. *Sci. Total Environ.* **2020**, *736*, 139472. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139472>.
- (96) Torres, F. G.; Dioses-Salinas, D. C.; Pizarro-Ortega, C. I.; De-la-Torre, G. E. Sorption of Chemical Contaminants on Degradable and Non-Degradable Microplastics: Recent Progress and Research Trends. *Sci. Total Environ.* **2021**, *757*, 143875. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143875>.
- (97) Tourinho, P. S.; Kočí, V.; Loureiro, S.; van Gestel, C. A. M. Partitioning of Chemical Contaminants to Microplastics: Sorption Mechanisms, Environmental Distribution and Effects on Toxicity and Bioaccumulation. *Environ. Pollut.* **2019**, *252*, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>.
- (98) Andrady, A. L. The Plastic in Microplastics: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *119*, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>.
- (99) Callister, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*; 2001.
- (100) Liu, P.; Zhan, X.; Wu, X.; Li, J.; Wang, H.; Gao, S. Effect of Weathering on Environmental Behavior of Microplastics: Properties, Sorption and Potential Risks. *Chemosphere* **2020**, *242*, 125193. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125193>.
- (101) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*; 2014; Vol. 108.
- (102) Patel, J. P.; Parsania, P. H. Characterization, Testing, and Reinforcing Materials of Biodegradable Composites. In *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*; 2018; pp 55–79.
- (103) Atugoda, T.; Vithanage, M.; Wijesekara, H.; Bolan, N.; Sarmah, A. K.; Bank, M. S.; You, S.; Ok, Y. S. Interactions between Microplastics, Pharmaceuticals and Personal Care Products: Implications for Vector Transport. *Environ. Int.* **2021**, *149*, 106367.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>.

- (104) Sun, P.; Liu, X.; Zhang, M.; Li, Z.; Cao, C.; Shi, H.; Yang, Y.; Zhao, Y. Sorption and Leaching Behaviors between Aged MPs and BPA in Water: The Role of BPA Binding Modes within Plastic Matrix. *Water Res.* **2021**, *195*, 116956. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116956>.
- (105) Olasupo, A.; Suah, F. B. M. Recent Advances in the Removal of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds in the Aquatic System: A Case of Polymer Inclusion Membranes. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *406* (October 2020), 124317. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124317>.
- (106) Vieira, W. T.; De Farias, M. B.; Spaolonzi, M. P.; Da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Endocrine-Disrupting Compounds: Occurrence, Detection Methods, Effects and Promising Treatment Pathways - A Critical Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104558>.
- (107) Torres, N. H.; Santos, G. de O. S.; Romanholo Ferreira, L. F.; Américo-Pinheiro, J. H. P.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R. Environmental Aspects of Hormones Estriol, 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol: Electrochemical Processes as next-Generation Technologies for Their Removal in Water Matrices. *Chemosphere* **2021**, 267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128888>.
- (108) Tang, Z.; Liu, Z. hua; Wang, H.; Dang, Z.; Liu, Y. A Review of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) in Surface Water across 32 Countries: Sources, Concentrations, and Potential Estrogenic Effects. *J. Environ. Manage.* **2021**, *292* (December 2020), 112804. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112804>.
- (109) Lai, K. M.; Johnson, K. L.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (18), 3890–3894. <https://doi.org/10.1021/es9912729>.

- (110) Hu, B.; Li, Y.; Jiang, L.; Chen, X.; Wang, L.; An, S.; Zhang, F. Influence of Microplastics Occurrence on the Adsorption of 17 $\beta$ -Estradiol in Soil. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *400* (June), 123325. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123325>.
- (111) Liu, X.; Xu, J.; Zhao, Y.; Shi, H.; Huang, C. H. Hydrophobic Sorption Behaviors of 17 $\beta$ -Estradiol on Environmental Microplastics. *Chemosphere* **2019**, *226*, 726–735. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.162>.
- (112) Wu, C.; Zhang, K.; Huang, X.; Liu, J. Sorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products to Polyethylene Debris. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23* (9), 8819–8826. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6121-7>.
- (113) Atugoda, T.; Wijesekara, H.; Werellagama, D. R. I. B.; Jinadasa, K. B. S. N.; Bolan, N. S.; Vithanage, M. Adsorptive Interaction of Antibiotic Ciprofloxacin on Polyethylene Microplastics: Implications for Vector Transport in Water. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *19*, 100971. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100971>.
- (114) Swenson, H. A. .; Baldwin, H. L. A Primer on Water Quality. *USGS Unnumbered Ser.* **1965**.
- (115) Boggs, S.; Livermore, D.; Seltz, M. G. *Humic Substances in Natural Waters and Their Complexation with Trace Metals and Radionuclides: A Review*; 1985. <https://doi.org/doi:10.2172/5569909>.
- (116) Sobek, S.; Tranvik, L. J.; Prairie, Y. T.; Kortelainen, P.; Cole, J. J. Patterns and Regulation of Dissolved Organic Carbon: An Analysis of 7,500 Widely Distributed Lakes. *Limnol. Oceanogr.* **2007**, *52* (3), 1208–1219. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.3.1208>.
- (117) Wang, Y.; Wang, X.; Li, Y.; Li, J.; Wang, F.; Xia, S.; Zhao, J. Biofilm Alters Tetracycline and Copper Adsorption Behaviors onto Polyethylene Microplastics. *Chem. Eng. J.* **2020**, *392* (December 2019), 123808. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123808>.
- (118) Clara, M.; Strenn, B.; Saracevic, E.; Kreuzinger, N. Adsorption of

- Bisphenol-A, 17 $\beta$ -Estradiole and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiole to Sewage Sludge. *Chemosphere* **2004**, *56* (9), 843–851. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.048>.
- (119) Hurwitz, A. R.; Liu, S. T. Determination of Aqueous Solubility and PKa Values of Estrogens. *J. Pharm. Sci.* **1977**, *66* (5), 624–627. <https://doi.org/10.1002/jps.2600660504>.
- (120) Garcia, T. M.; Campos, C. C.; Mota, E. M. T.; Santos, N. M. O.; Campelo, R. P. de S.; Prado, L. C. G.; Melo Junior, M.; Soares, M. de O. Microplastics in Subsurface Waters of the Western Equatorial Atlantic (Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, *150* (July 2019), 110705. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110705>.
- (121) Ramírez-Álvarez, N.; Rios Mendoza, L. M.; Macías-Zamora, J. V.; Oregel-Vázquez, L.; Alvarez-Aguilar, A.; Hernández-Guzmán, F. A.; Sánchez-Osorio, J. L.; Moore, C. J.; Silva-Jiménez, H.; Navarro-Olache, L. F. Microplastics: Sources and Distribution in Surface Waters and Sediments of Todos Santos Bay, Mexico. *Sci. Total Environ.* **2020**, *703*, 134838. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134838>.
- (122) WHO-World Health Organization. Radiation: Ultraviolet (UV) radiation [https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/radiation-ultraviolet-\(uv\)](https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/radiation-ultraviolet-(uv)) (accessed Jan 6, 2022).
- (123) Tolvaj, L.; Varga, D. Photodegradation of Timber of Three Hardwood Species Caused by Different Light Sources. *Acta Silv. Lignaria Hungarica* **2012**, *8* (1), 145–158. <https://doi.org/10.2478/v10303-012-0012-5>.
- (124) Zhang, P.; Huang, P.; Sun, H.; Ma, J.; Li, B. The Structure of Agricultural Microplastics (PT, PU and UF) and Their Sorption Capacities for PAHs and PHE Derivates under Various Salinity and Oxidation Treatments. *Environ. Pollut.* **2020**, *2* (xxxx), 113525. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113525>.
- (125) Liu, X.; Sun, P.; Qu, G.; Jing, J.; Zhang, T.; Shi, H.; Zhao, Y. Insight into the Characteristics and Sorption Behaviors of Aged Polystyrene

- Microplastics through Three Type of Accelerated Oxidation Processes. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *407* (October 2020), 124836. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124836>.
- (126) Abdurahman, A.; Cui, K.; Wu, J.; Li, S.; Gao, R.; Dai, J.; Liang, W.; Zeng, F. Adsorption of Dissolved Organic Matter (DOM) on Polystyrene Microplastics in Aquatic Environments: Kinetic, Isotherm and Site Energy Distribution Analysis. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2020**, *198* (February), 110658. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110658>.
- (127) Wu, J.; Xu, P.; Chen, Q.; Ma, D.; Ge, W.; Jiang, T.; Chai, C. Effects of Polymer Aging on Sorption of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Polystyrene Microplastics. *Chemosphere* **2020**, *253*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126706>.
- (128) Song, S.; Cui, X.; Jin, G.; Dong, M.; Jiang, L.; Yuan, C.; Shi, L. Effect of N + Cr Ions Implantation on Corrosion and Tribological Properties in Simulated Seawater of Carburized Alloy Steel. *Surf. Coatings Technol.* **2020**, *385*, 125357. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125357>.
- (129) Guo, X.; Chen, C.; Wang, J. Sorption of Sulfamethoxazole onto Six Types of Microplastics. *Chemosphere* **2019**, *228*, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.155>.
- (130) Wang, J.; Guo, X. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- (131) Jalil, M. E. R.; Toschi, F.; Baschini, M.; Sapag, K. Silica Pillared Montmorillonites as Possible Adsorbents of Antibiotics from Water Media. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (8). <https://doi.org/10.3390/app8081403>.
- (132) Lima, É. C.; Adebayo, M. A.; Machado, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*; 2015; pp 33–69.
- (133) Ksouri, I.; De Almeida, O.; Haddar, N. Long Term Ageing of Polyamide 6

- and Polyamide 6 Reinforced with 30% of Glass Fibers: Physicochemical, Mechanical and Morphological Characterization. *J. Polym. Res.* **2017**, *24* (8). <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1292-6>.
- (134) Velez, J. F. M.; Shashoua, Y.; Syberg, K.; Khan, F. R. Considerations on the Use of Equilibrium Models for the Characterisation of HOC-Microplastic Interactions in Vector Studies. *Chemosphere* **2018**, *210*, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.020>.
- (135) Fried, J. R. *Polymer Science & Technology*, 3<sup>a</sup>.; 2014.
- (136) Carraher, C. E. *Polymer Chemistry*, 7th ed.; 2008. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.130140709>.
- (137) Donelli, I.; Taddei, P.; Smet, P. F.; Poelman, D.; Nierstrasz, V. A.; Freddi, G. Enzymatic Surface Modification and Functionalization of PET: A Water Contact Angle, FTIR, and Fluorescence Spectroscopy Study. *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, *103* (5), 845–856. <https://doi.org/10.1002/bit.22316>.
- (138) Guo, X.; Wang, X.; Zhou, X.; Kong, X.; Tao, S.; Xing, B. Sorption of Four Hydrophobic Organic Compounds by Three Chemically Distinct Polymers: Role of Chemical and Physical Composition. **2012**. <https://doi.org/10.1021/es301386z>.
- (139) Law, K. Y. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (4), 686–688. <https://doi.org/10.1021/jz402762h>.
- (140) Liang, X.; Liu, Y. jing; Chen, S. gui; Ma, J.; Wu, X. yu; Shi, H. yan; Fu, L. yu; Xu, B. Fabrication of Microplastic Parts with a Hydrophobic Surface by Micro Ultrasonic Powder Moulding. *J. Manuf. Process.* **2020**, *56* (March), 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.04.086>.
- (141) Hadiyanto, H.; Khoironi, A.; Dianratri, I.; Suherman, S.; Muhammad, F.; Vaidyanathan, S. Interactions between Polyethylene and Polypropylene Microplastics and Spirulina Sp. Microalgae in Aquatic Systems. *Heliyon* **2021**, *7* (8), e07676. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07676>.

- (142) Han, J.; Qiu, W.; Meng, S.; Gao, W. Removal of Ethinylestradiol (EE2) from Water via Adsorption on Aliphatic Polyamides. *Water Res.* **2012**, *46* (17), 5715–5724. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.001>.
- (143) Hüffer, T.; Hofmann, T. Sorption of Non-Polar Organic Compounds by Micro-Sized Plastic Particles in Aqueous Solution. *Environ. Pollut.* **2016**, *214*, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>.
- (144) Wu, P.; Cai, Z.; Jin, H.; Tang, Y. Adsorption Mechanisms of Five Bisphenol Analogues on PVC Microplastics. *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.049>.
- (145) Xu, B.; Liu, F.; Brookes, P. C.; Xu, J. Microplastics Play a Minor Role in Tetracycline Sorption in the Presence of Dissolved Organic Matter. *Environ. Pollut.* **2018**, *240*, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.113>.
- (146) Zhang, L.; Xiang, P.; Bao, X.; Xiong, M.; Liu, F. The Influence of Humic Substances on the Sorption of Three Organic Contaminants with Different Structure and Polarity to Clay Minerals. *Water, Air, Soil Pollut.* **2017**, *228* (6). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3380-y>.
- (147) Hüffer, T.; Weniger, A. K.; Hofmann, T. Sorption of Organic Compounds by Aged Polystyrene Microplastic Particles. *Environ. Pollut.* **2018**, *236*, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.022>.
- (148) Li, M. fang; Liu, Y. guo; Zeng, G. ming; Liu, S. bo; Hu, X. jiang; Shu, D.; Jiang, L. hua; Tan, X. fei; Cai, X. xi; Yan, Z. li. Tetracycline Absorbed onto Nitrilotriacetic Acid-Functionalized Magnetic Graphene Oxide: Influencing Factors and Uptake Mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *485*, 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.037>.
- (149) Bao, Z. Z.; Chen, Z. F.; Zhong, Y.; Wang, G.; Qi, Z.; Cai, Z. Adsorption of Phenanthrene and Its Monohydroxy Derivatives on Polyvinyl Chloride Microplastics in Aqueous Solution: Model Fitting and Mechanism Analysis. *Sci. Total Environ.* **2021**, *764*, 142889. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142889>.



- (150) Riahi, K.; Chaabane, S.; Thayer, B. Ben. A Kinetic Modeling Study of Phosphate Adsorption onto Phoenix Dactylifera L. Date Palm Fibers in Batch Mode. *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, *21*, S143–S152. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.007>.
- (151) Qiu, Y.; Zheng, M.; Wang, L.; Zhao, Q.; Lou, Y.; Shi, L.; Qu, L. Sorption of Polyhalogenated Carbazoles (PHCs) to Microplastics. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *146* (June), 718–728. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.034>.
- (152) Fierro, V.; Torné-Fernández, V.; Montané, D.; Celzard, A. Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Having Different Textural and Surface Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111* (1–3), 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.002>.
- (153) Martins, A. C.; Pezoti, O.; Cazetta, A. L.; Bedin, K. C.; Yamazaki, D. A. S.; Bandoch, G. F. G.; Asefa, T.; Visentainer, J. V.; Almeida, V. C. Removal of Tetracycline by NaOH-Activated Carbon Produced from Macadamia Nut Shells: Kinetic and Equilibrium Studies. *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>.
- (154) Boyd, G. E.; Schubert, J.; Adamson, A. W. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. Ion-Exchange Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (11), 2818–2829. <https://doi.org/10.1021/ja01203a064>.
- (155) Yao, C.; Chen, T. A Film-Diffusion-Based Adsorption Kinetic Equation and Its Application. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *119*, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.004>.
- (156) Zhang, H.; Wang, J.; Zhou, B.; Zhou, Y.; Dai, Z.; Zhou, Q.; Christie, P.; Luo, Y. Enhanced Adsorption of Oxytetracycline to Weathered Microplastic Polystyrene: Kinetics, Isotherms and Influencing Factors. *Environ. Pollut.* **2018**, *243*, 1550–1557. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>.
- (157) Sousa, J. C. G.; Ribeiro, A. R.; Barbosa, M. O.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. A Review on Environmental Monitoring of Water Organic Pollutants

- Identified by EU Guidelines. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 146–162.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>.
- (158) Tseng, R. L.; Wu, F. C. Inferring the Favorable Adsorption Level and the Concurrent Multi-Stage Process with the Freundlich Constant. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155* (1–2), 277–287.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.061>.
- (159) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (1), 2–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- (160) Kimura, K.; Amy, G.; Drewes, J.; Watanabe, Y. Adsorption of Hydrophobic Compounds onto NF/RO Membranes: An Artifact Leading to Overestimation of Rejection. *J. Memb. Sci.* **2003**, *221* (1–2), 89–101.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00248-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00248-5).
- (161) Liu, P.; Qian, L.; Wang, H.; Zhan, X.; Lu, K.; Gu, C.; Gao, S. New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes. **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00493>.
- (162) Li, J.; Zhang, K.; Zhang, H. Adsorption of Antibiotics on Microplastics. *Environ. Pollut.* **2018**, *237*, 460–467.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>.
- (163) Guo, X.; Wang, J. Sorption of Antibiotics onto Aged Microplastics in Freshwater and Seawater. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *149* (July), 110511.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>.
- (164) Tang, S.; Lin, L.; Wang, X.; Sun, X.; Yu, A. Adsorption of Fulvic Acid onto Polyamide 6 Microplastics: Influencing Factors, Kinetics Modeling, Site Energy Distribution and Interaction Mechanisms. *Chemosphere* **2021**, *272*, 129638. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129638>.
- (165) Bertoldi, C.; Rodrigues, A. G.; Fernandes, A. N. Removal of Endocrine Disrupters in Water under Artificial Light: The Effect of Organic Matter. *J. Water Process Eng.* **2019**, *27* (November 2018), 126–133.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.016>.