

Revisão da literatura sobre os eventos de degradação e adsorção em micropásticos primários e secundários

Literature review on degradation and adsorption events in primary and secondary microplastics

Gustavo Reis Martins^{1*}, Elton Jorge da Rocha Rodrigues¹, Maria Inês Bruno Tavares¹

RESUMO

A poluição plástica gerada por micropásticos é apontada como o novo inimigo a ser combatido. Desta forma, é de fundamental importância compreender parâmetros como: classificação, obtenção, distribuição na natureza, características físico-químicas e morfológicas desse material. Índícios apontam que a foto-oxidação é um dos principais mecanismos de geração de micropásticos no meio ambiente, além de definir a sua adsorção de poluentes. Estudos sobre os mecanismos de adsorção tem sido auxiliados com a utilização de modelos matemáticos cinéticos e termodinâmicos como: pseudo primeira e segunda ordem, difusão intrapartículas e em filme, isoterma de Langmuir e de Freundlich, que são utilizados para caracterizar os processos e mecanismos da adsorção. Além da caracterização teórica, as físicas são necessárias para definir marcadores e quantificar a presença desses materiais. Para essas caracterizações físicas são utilizados equipamentos, como: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no UV/Visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR).

Palavras-chave: Micropástico; Polímeros; Adsorção; Metais.

ABSTRACT

Plastic pollution generated by microplastics is seen as the new enemy to be fought. Thus, it is of fundamental importance to understand parameters such as: classification, obtaining, distribution in nature, physicochemical and morphological characteristics of this material. Evidence indicates that photo-oxidation is one of the main mechanisms for generating microplastics in the environment, in addition to defining the adsorption of pollutants. Studies on the adsorption mechanisms have been supported by the use of kinetic and thermodynamic mathematical models such as: pseudo first and second order, intraparticle and film diffusion, Langmuir and Freundlich isotherms, which are used to characterize the processes and mechanisms of adsorption. In addition to theoretical characterization, physics is necessary to define markers and quantify the presence of these materials. Equipment such as: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV/Visible Spectroscopy (UV-Vis), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) are used for these physical characterization

Keywords: Microplastic; Polymers; Adsorption; Metals.

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro

*E-mail: gustavorm26@hotmail.com

INTRODUÇÃO

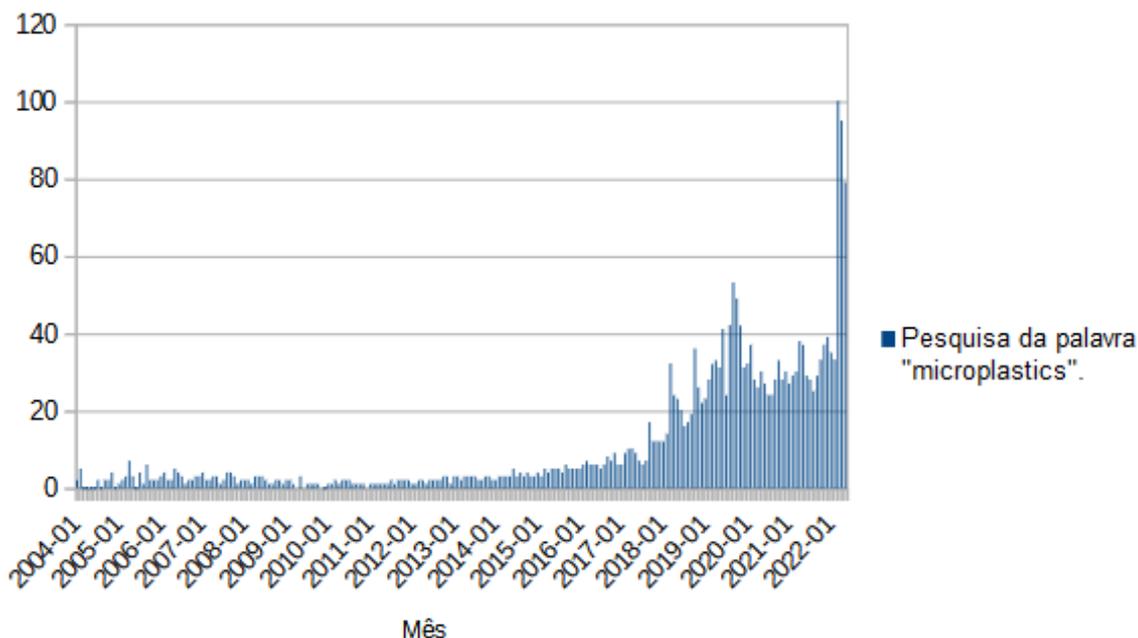
Com a síntese do primeiro polímero sintético, em meados do século XX, a vida como se conhecia mudou. Os materiais poliméricos são extremamente versáteis e revolucionaram a forma de vestir, comer, embalar, viajar e viver. Este tipo de material é tão relevante que se tornou impossível imaginar a vida sem eles. Devido à sua grande variedade de aplicações, é possível ver polímeros sendo utilizados para diversos fins, desde os mais simples, como objetos descartáveis, até os mais complexos, como os utilizados em engenharia e medicina (BOUCHER e FRIOT, 2017).

A “Era dos Plásticos”, no entanto, está acarretando em um grande problema ambiental. A poluição polimérica entra em voga com a cultura das commodities e do descarte indevido, sobretudo por conta de produtos conhecidos como single-used (produtos descartáveis). Segundo Erni-Cassola *et al.* (2019), cerca de 8 milhões de toneladas de lixo polimérico são descartados em ambientes marinhos anualmente. Apesar de muito estar sendo feito para evitar essa poluição dos mares, segundo Andrady (2011), por vezes é inevitável a contaminação por conta da dificuldade de ocorrer biodegradação nesse ambiente. As intempéries (condições climáticas intensas), junto com as condições termomecânicas presentes nos mares e oceanos, têm potencial para romper as longas cadeias poliméricas, assim, fragilizando mecanicamente os materiais poliméricos por redução da sua distribuição de massa molar, de modo a produzir os pequenos detritos com formas e tamanhos diferentes que hoje são conhecidos como microplásticos (LV *et al.*, 2015; WAGNER e LAMBERT, 2018).

Os microplásticos vêm ganhando atenção mundial dos pesquisadores e da imprensa. O grande número de artigos publicados e as pesquisas sobre o assunto enfatizam a preocupação com este fato. Fei *et al.* (2019) apontaram em seu review a substancial quantidade de artigos publicados sobre microplásticos entre 1975 e 2019. Os autores observaram o crescimento exponencial nas publicações sobre o assunto a partir de 2010. Além disso, a quantidade desses artigos que mencionam a adsorção em microplásticos nas publicações também aumentou.

Utilizando a ferramenta Google Trends, observou-se o grande interesse da população sobre o assunto. A Figura 1 mostra o alto crescimento da procura na plataforma de pesquisa do Google a partir de 2018 e, já no primeiro trimestre de 2022, a quantidade de pesquisas sobre microplásticos superou os 2 anos anteriores juntos.

Figura 1 – Número de pesquisas sobre microplásticos no Google de 2004 a 2022.



Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado do Google Trends.

Outra questão que vem sendo observada é a adsorção de contaminantes nos microplásticos. Pesquisadores (LI *et al.*, 2018; KHALID *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022) relataram a presença de matéria orgânica e inorgânica ligadas à superfície dos microplásticos. Segundo Liu *et al.* (2022), os microplásticos agem como um vetor para alguns tipos de metais pesados no ambiente marinho, podendo causar danos para organismos aquáticos e à saúde humana. Essas descobertas podem explicar o aumento da procura de informação a respeito desse tópico.

O padrão de crescimento da produção científica presente no *review* de Fei *et al.* (2019) exprime a procura de respostas sobre os microplásticos. O desenvolvimento de propostas que possam definir desde a origem, comportamento e efeitos no meio ambiente a longo prazo, assim como minimizá-los, necessita de mais estudos e do desenvolvimento de métodos de análise e caracterização.

MICROPLÁSTICOS

Segundo Thevenon *et al.* (2015), os microplásticos são microestruturas sem forma definida advindas da degradação de polímeros ou oriundos da fabricação em tamanho específico, como os *pellets*. De acordo com a U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (ARTHUR, BAKER e BAMFORD, 2009) os microplásticos

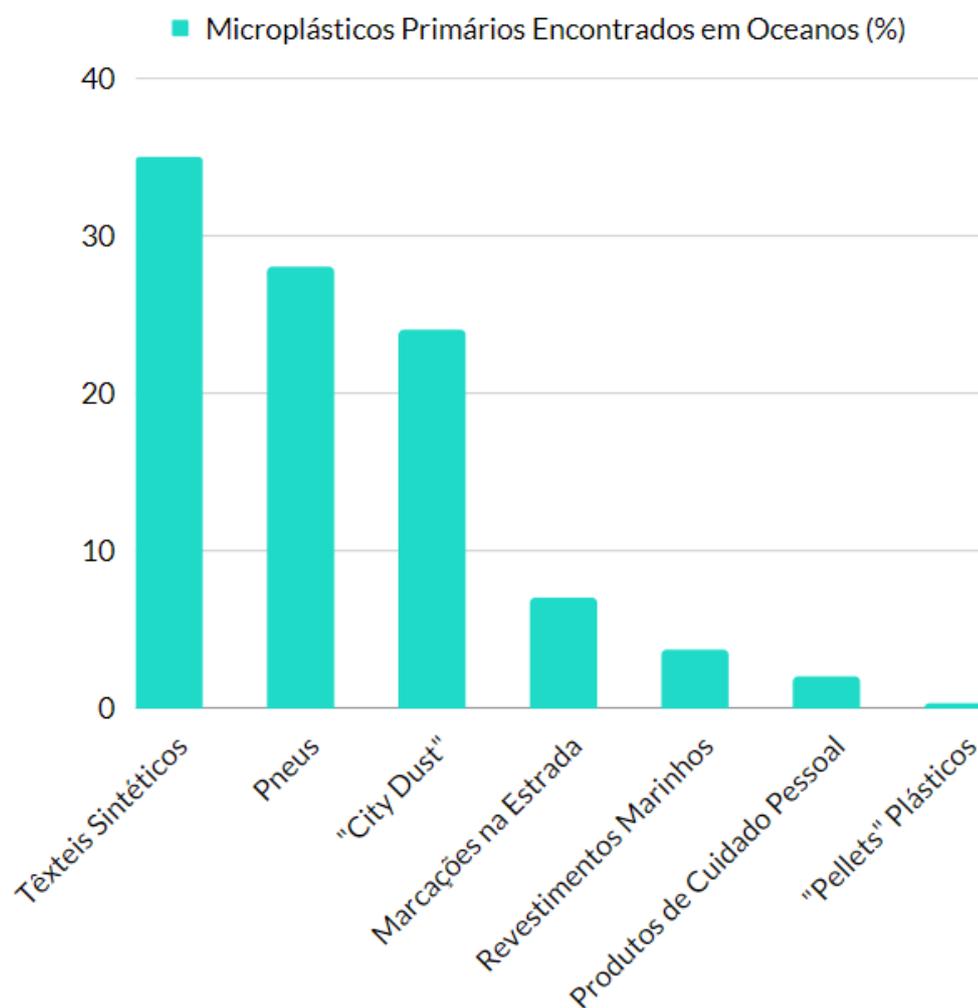
medem entre 5,0 mm e 0,1 mm e são classificados como microplásticos primários ou secundários.

Os microplásticos primários são os *pellets* oriundos dos processos de transformação dos polímeros ou produtos do desprendimento de materiais que contenham polímeros. A sua chegada no meio ambiente pode ocorrer de forma voluntária (através do descarte desses produtos) ou de forma involuntária, a partir da abrasão de itens poliméricos. Já os microplásticos secundários são aqueles advindos da degradação de materiais poliméricos, descartados inadequadamente, quer seja pelo uso doméstico ou industrial. Quando no meio ambiente, a fotodegradação e os intemperismos são os agentes de degradação que mais afetam os polímeros (LV *et al.*, 2015; TER HALLE *et al.*, 2016; TOAPANTA *et al.*, 2021).

O termo “microplásticos” pode transmitir uma ideia errada de que só polímeros termoplásticos podem se transformar em microplásticos, o que não é correto. Segundo Utekar *et al.* (2021), os polímeros termorrígidos também podem formar microplásticos, não só por meio da degradação, mas também como microplásticos primários, quando são reciclados e usados como aditivos para outros polímeros (UTEKAR *et al.*, 2021).

Estudos (LV *et al.*, 2015; TER HALLE *et al.*, 2016; KHALID *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; CHINFAK *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022) relatam variados tipos de polímeros encontrados em ambientes marinhos na forma de microplástico, sendo os principais as fibras de celulose, poliéster e poliamida oriundas das lavagens de roupas que contribuem em 35% da poluição marinha por microplásticos primários, segundo Boucher e Friot (2017). Os principais termoplásticos são: polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), poliestireno (PS), poli(ácido láctico) (PLA) entre outros. Boucher e Friot (2017) apresentam, em seu trabalho, dados sobre as contribuições na poluição marinha de diversos microplásticos primários, esses dados estão representados na figura 2. No gráfico são vistos os têxteis sintéticos, pneus, *City Dust* (poeira urbana advindo do desprendimento de polímeros), marcações na estrada, revestimentos marinhos, produtos de higiene pessoal e cosméticos e os *pellets* poliméricos (BOUCHER e FRIOT, 2017).

Figura 2 – Percentual de descarte global de microplásticos primários nos oceanos.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados presentes no artigo de Boucher e Friot (2017).

Boucher e Friot (2017) definem a forma de liberação de cada uma das fontes de microplásticos citadas no artigo. Segundo os autores, a liberação dos microplásticos primários ocorrem de diversas maneiras: os *pellets* plásticos são liberados ao meio ambiente por incidentes durante a manufatura, transporte ou reciclagem; têxteis sintéticos por abrasão durante a primeira lavagem industrial; em pneus ocorre por conta da abrasão com a estrada; A tinta utilizada nas marcações em estradas contém polímeros, que podem ser liberados em partículas por conta da abrasão causada pelos veículos e por intemperismos; as tintas utilizada nos revestimentos marinhos contém polímeros, que podem ser liberados em partículas por causa de intemperismos ou incidentes durante a aplicação, manutenção e descarte.

Os produtos de cuidados pessoais podem ter como um dos seus componentes microesferas que são usadas para esfoliar, aumentar a viscosidade do produto ou como fase sorvente para entrega dos ativos. Essas microesferas compõem 10% do peso do produto, podendo conter milhares de microesferas por grama de produto. Sua liberação no meio ambiente ocorre por derramamento ou lavagem (Boucher e Friot, 2017).

Ainda segundo Boucher e Friot (2017), outro grande precursor de microplásticos primários é o City Dust, que é um nome genérico que define um grupo de fontes de microplásticos produzidos em áreas urbanas, podendo incluir perdas por abrasão de objetos (solas sintéticas de calçados, utensílios de cozinha sintéticos), a abrasão das infraestruturas (poeira doméstica, poeira urbana, relva artificial, portos e marinas, revestimento de edifícios), bem como do jateamento de abrasivos e vazamento intencional (detergentes).

Os microplásticos secundários, também, estão presentes na poluição plástica. Por conta dos diversos tipos de degradação que materiais termoplásticos podem sofrer, a produção de microplásticos secundários no meio ambiente cresce junto com o despejo desse lixo polimérico e dados mostram que no Brasil são produzidos cerca de 70 a 190 mil toneladas de lixo plástico marinho por ano, segundo Figueiredo e Vianna (2018). De acordo com Ruofan *et al.* (2020), os microplásticos secundários são formados pela degradação dos resíduos poliméricos sob a ação de mecanismos físico-químicos que os mesmos sofrem, quando descartados aleatoriamente no meio ambiente.

Por serem leves e, às vezes, de menor densidade do que o meio, os microplásticos podem ser encontrados em todos os ambientes terrestres, pois são transportados pelo vento, chuvas ou pelas correntes marítimas. Mesmo estando presentes em todo o meio ambiente, dados da literatura (CHENYE *et al.*, 2020) apontam que o destino preferencial desse tipo de material é o ambiente marinho, visto que, em 2018, cerca de 96% dos estudos sobre microplásticos relataram essa presença.

O ambiente no qual os materiais poliméricos se encontram define não só a formação dos microplásticos, mas também como a degradação do material vai ocorrer. A forma, tamanho, rugosidade e reatividade são altamente dependentes de como a degradação se dá no material polimérico, influenciando totalmente no comportamento de adsorção dos microplásticos (TER HALLE *et al.*, 2016; MAMMO *et al.*, 2020).

DEGRADAÇÃO

Materiais poliméricos podem ser degradados por diversos mecanismos diferentes, que dependem da sua estrutura química e das condições ambientais em que são expostos. Segundo Hawkins (1984), a degradação do polímero é a mudança irreversível nas características físico-químicas que, eventualmente, causará falhas no material. Rodrigo *et al.* (2020) explica que os fatores externos definem qual tipo de degradação o polímero vai sofrer, como: fotodegradação, que é a iniciada por radiação, principalmente ultravioleta (de alta energia); degradação termo oxidativa, que é a iniciada pelo calor na presença de oxigênio; degradação termomecânica, que é a iniciada pelo calor gerado pelo cisalhamento; degradação térmica, que é a iniciada por calor em uma atmosfera inerte, entre outros. Rodrigo *et al.* (2020) cita também que, dificilmente, esses processos de degradação ocorrem isoladamente e que, normalmente, os fatores externos se somam no processo de degradação de materiais poliméricos.

No ano de 2018, Aishwarya e Harshini (2018) publicaram uma revisão acerca dos métodos usados na degradação de polímeros. Eles dividiram os mecanismos de degradação polimérica em três grupos: despolimerização, cisão aleatória de cadeia e eliminação de grupos laterais. Estes mecanismos podem ocorrer isoladamente ou concomitantemente, o que conduzirá será o método de degradação, o meio e as condições em que o polímero for submetido. Os autores citam, também, três métodos de degradação: degradação térmica, biodegradação e fotodegradação. Cada um desses métodos com a iniciação por meios diferentes.

Segundo Ruofan *et al.* (2020), os mecanismos de degradação dos polímeros podem ser diversos, porém, na sua grande maioria, as ligações C-H são rompidas formando radicais livres, que podem reagir com oxigênio, quando exposta ao mesmo, e formar radicais peroxi. Na foto-oxidegradação, o mecanismo resulta na formação de álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas e grupos insaturados. É visto em diversos estudos (YADONG *et al.*, 2015; ALEXANDRA *et al.*, 2016; TANIA *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021) que esse tipo de degradação é a que mais ocorre no meio ambiente marinho e é a mais estudada quando o assunto é microplásticos secundários. É visto também que a formação desses radicais é o que ditará a reatividade do microplástico e, por consequência, a sua adsorção da matéria orgânica e inorgânica em sua superfície (Ruofan *et al.*, 2020).

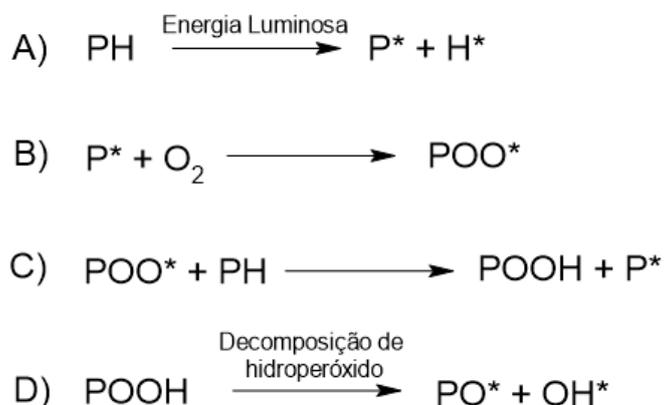
FOTO-OXIDEGRADAÇÃO

A iniciação da fotodegradação de um polímero depende, principalmente, da presença de espécies que absorvem a radiação ultravioleta (UV). Essas espécies são conhecidas como cromóforos. Segundo Tolinski (2015), os cromóforos são grupos orgânicos ou inorgânicos insaturados que têm a capacidade de absorver a radiação por conta da presença de elétrons não ligantes. Quando esses elétrons são excitados e posteriormente relaxados liberam radiação de menor energia.

Polímeros como as poliolefinas não são bons absorvedores de radiação UV por não terem grupos cromóforos. A adição de aditivos para a modulação das características dos polímeros finais são, em grande parte, cromóforos, assim tornando as poliolefinas suscetíveis à foto-oxidegradação. Esses aditivos acabam absorvendo essa radiação e iniciam a degradação desse material, quebrando as ligações simples e liberando radicais livres e, assim, iniciando um ciclo de degradação semelhante a um processo de auto-oxidação (TOLINSKI, 2015).

O mecanismo para a fotodegradação em materiais poliméricos vinílicos e olefínicos acaba sendo o mesmo, se for levado em consideração a presença de aditivos cromóforos nas poliolefinas. Rodrigo *et al.* (2020), discutem a influência da luz na degradação poliolefinas, como visto na Figura 3, onde P• é um radical, POO• é um radical peroxil, POOH é um radical hidroperoxil, PO• é um radical alcoxi, •OH é um radical hidróxi e PH é um material macromolecular.

Figura 3 – Conjunto de equações genéricas que representam o processo de fotodegradação.



Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda segundo Rodrigo *et al.* (2020), o processo de fotodegradação de polímeros se dá em 4 etapas, como está representado na Figura 3, iniciando-se a partir da absorção da radiação com comprimento de onda adequado pelos grupos cromóforos e formando um radical (A). Na sequência, há a reação entre o radical e o oxigênio do ambiente difundido pelo polímero (B). Com isso, infere-se que esses primeiros processos são dependentes da quantidade de oxigênio que permeia a superfície e a natureza da energia luminosa que incide no material. Após a reação do oxigênio com o radical, ocorre a reação de formação do hidroperóxido (C) e, por consequência, a cisão homolítica em radicais alcóxi e hidroxí por decomposição (D).

A fotodegradação também é conhecida como envelhecimento polimérico por provocar não só a perda da cor dos materiais plásticos, mas também do aumento da fragilidade.

Ter Halle *et al.* (2016) publicaram um estudo sobre como a forma dos materiais poliméricos descartados nos oceanos influencia nos microplásticos produzidos. As amostras cúbicas formaram mais microplásticos do que as com formas mais planares, já que o movimento das marés giram o cubo e expõem uma maior área superficial à radiação solar. Toapanta *et al.* (2021), corrobora com Ter Helle *et al.* (2016), ao observar que o tamanho e forma dos detritos de polipropileno influenciam na taxa de degradação ao longo do tempo.

Estudos demonstram (ZHU *et al.*, 2020; DU *et al.*, 2022) que os processos de degradação geram estruturas na superfície dos materiais que são ricas em grupamentos contendo oxigênio (principalmente os processos oxidativos). Esses grupamentos são responsáveis por modular a capacidade de adsorção de matéria orgânica e inorgânica nos microplásticos. Segundo Zhu *et al.* (2020), a fotodegradação aumenta tanto a mobilidade quanto a capacidade de adsorção de contaminantes do ambiente em microplásticos.

O estudo da degradação de microplásticos e, conseqüentemente, da adsorção de matéria orgânica e inorgânica se mostra cada vez mais necessário. Trabalhos como o realizado por Du *et al.* (2022) exemplificam como a adsorção de matéria orgânica pode gerar microplásticos mais nocivos à vida marinha e, secundariamente, trazer riscos à vida humana.

ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção pode ser definido como a interação de moléculas em um fluido na superfície de um sólido. Diversos estudos (TURNER, HOLMES e THOMPSON, 2014; LI *et al.*, 2019; FEI *et al.*, 2019) apontam a adsorção de múltiplos poluentes orgânicos e inorgânicos aos microplásticos, como antibióticos, metais pesados, óleos, bifenilos policlorados (PCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) que são responsáveis pela bioacumulação em espécies marinhas.

Fu *et al.* (2021) apresentam um apanhado de dados da literatura sobre os fatores que influenciam na adsorção de matéria orgânica em microplásticos. É observado, na Figura 4, tanto os fatores que influenciam a adsorção de matéria orgânica em microplásticos quanto os efeitos e se a capacidade adsorção é modificada positivamente ou negativamente.

A degradação que os materiais poliméricos sofrem modifica suas características físico-químicas e morfológicas, podendo torná-lo propício a ligações com outros materiais. Ruofan *et al.* (2020), também demonstram que diversas condições ambientais podem modificar os mecanismos de envelhecimento dos polímeros, tanto na produção dos microplásticos quanto na sua capacidade de adsorção da matéria. Desta forma, estudaram como os mecanismos de envelhecimento do Poliestireno (PS) modificam a adsorção de metais pesados aos microplásticos formados por ele. No artigo é apresentado imagens de microscopia eletrônica de varredura que demonstram como os diferentes ambientes modificaram a morfologia das esferas de PS com o passar do tempo, tornando a superfície mais rugosa, por exemplo. Portanto, Ruofan *et al.* (2020) percebeu que o grau de envelhecimento no PS é acelerado quando é incidida a irradiação de UV em diferentes condições (ar > água do mar > água pura). Foi visto também que o grau de envelhecimento modificou a adsorção de diversos metais pesados testados com a confirmação que quanto maior o grau de envelhecimento, maior foi o acúmulo de metais pesados pelo microplástico de PS.. Ruofan *et al.* (2020) concluiu que esse aumento na adsorção pode ocorrer devido ao aumento da rugosidade e o do aparecimento de grupos contendo oxigênio na superfície do microplástico de PS.

Figura 4 – Fatores que afetam a capacidade de adsorção em microplásticos.

	Fatores que influenciam	Efeito	Capacidade de adsorção
Propriedades Físico-Químicas dos Microplásticos	Área Superficial Específica	Sítios de Adsorção	Aumenta
	Tamanho de Partícula	Área Superficial Específica	Aumenta
		Aglomeração	Diminui
	Envelhecimento	Área Superficial Específica	Aumenta
		Hidrofobicidade	Diminui
	Cristalinidade	Volume Livre	Diminui
Grupos Funcionais	Interações II-II	Aumenta	
	Ligações de Hidrogênio Ligações de Halogênio		
Polaridade	Hidrofobicidade	Aumenta	
Propriedades dos Poluentes Orgânicos	Hidrofobicidade	Interações hidrofóbicas	Aumenta
	Propriedades Iônicas	Atração eletrostática	Aumenta
		Repulsão eletrostática	Diminui
Fatores Ambientais	pH	Dissociação	Diminui
		Polaridade	
		Hidrofobicidade	
Temperatura	Tensão superficial	Diminui	
	Forças de Van der Waals		
Força Iônica	Adsorção competitiva	Diminui	
	"Salting out"	Aumenta	

Legenda:

Aumento	Diminuição
---------	------------

Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados presentes no artigo de Fu *et al.* (2021).

Estudos como o de Zhang *et al.* (2018) afirmam que o processo de envelhecimento dos microplásticos é intermitente e que quanto mais o tempo passa, mais complexo é o processo de adsorção de poluentes nos microplásticos. Ruofan *et al.* (2020) verifica, também, que a carga na superfície, rugosidade, porosidade, polaridade e hidrofobicidade dos microplásticos aumentam sob efeitos de turbulência, salinidade e radiação UV. Todas essas características influenciam na capacidade de sorção dos microplásticos.

Liu *et al.* (2021) apresentam em seu trabalho os fatores que afetam a adsorção de metais pesados aos microplásticos no ambiente marinho. Mesmo afirmando que a carreamento de metais pesados por microplásticos ocorre e, que essa poluição combinada representa uma ameaça para o novo mundo, eles reafirmam, ainda, que o mecanismo continua pouco compreendido e que há a necessidade de mais pesquisas sobre o assunto.

Liu *et al.* (2021) trazem um esquema, em seu artigo, com os principais mecanismos de adsorção de poluentes aos microplásticos. Eles afirmam que esses diversos mecanismos dependem dos fatores ambientais e dos adsorbatos. Devido ao pequeno tamanho e a maior área superficial dos microplásticos, eles agem como ímãs para poluentes tóxicos, assim, aumentando a concentração dos mesmos. Além da adsorção normal por eletrostática e interações fracas, a adsorção dos metais pesados pode aumentar quando microorganismos formam biofilmes na superfície dos microplásticos (LIU *et al.*, 2021).

Liu *et al.* (2021) também cita os agentes de envelhecimento, como a radiação UV emitida pelo sol. Ele diz que o aumento da adsorção causada pelo envelhecimento do polímero é devido à fragmentação, que por sua vez, aumenta a área superficial do material. É visto também que fotodegradação é capaz de fazer surgir grupos funcionais contendo oxigênio após esse envelhecimento. Quando comparado com um poli(tereftalato de etileno) (PET) não envelhecido, novos grupos cetônicos foram encontrados na superfície do PET envelhecido por UV. A fotodegradação também pode quebrar as ligações na superfície dos microplásticos e formar novos grupos carboxílicos. Grupos contendo oxigênio podem aumentar a polaridade dos microplásticos, assim tornando a superfície dos microplásticos mais reativa, aumentando a capacidade de adsorção de metais iônicos e outros poluentes.

Outros autores, como Fei *et al.* (2019), mostram que fatores como a salinidade, pH, matéria orgânica dissolvida e matéria particulada têm grande influência na adsorção e na cinética de adsorção dos microplásticos.

Estudos da cinética de adsorção também foram feitos para descrever e entender os mecanismos de adsorção. Para isso foram utilizados modelos matemáticos como os de pseudo-primeira e segunda ordem, modelo de difusão intrapartículas, modelo de Boyd, modelo de Weber-Morris e modelo de difusão de canais de Bangham. As isotermas de Langmuir e de Freundlich também foram utilizadas para descrever a distribuição de poluentes entre as fases sólidas e líquidas no estado de equilíbrio da adsorção e o mecanismo de ligação e interação (GOSSUIN, VUONG, 2018; FEI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2021).

CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Modelos matemáticos podem ser utilizados como uma importante ferramenta para o melhor entendimento do comportamento de adsorção de substâncias em microplásticos. Segundo Fu *et al.* (2021), o estudo da cinética e isoterma de adsorção são comumente utilizados para determinar, de modo teórico, os mecanismos de adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos em microplásticos.

Os modelos cinéticos de adsorção são aplicados para estimar a eficácia e as etapas limitantes da taxa de adsorção de poluentes em microplásticos e investigar os mecanismos de adsorção (LI *et al.*, 2021, apud FU *et al.*, 2021).

Segundo Ho *et al.* (2000), a cinética de adsorção é, geralmente, dividida em quatro etapas: transporte de massa (que ocorre rapidamente), difusão do filme (ocorre lentamente), difusão intrapartículas (ocorre lentamente) e adesão por adsorção (ocorre rapidamente). Entretanto, nem todos os mecanismos de adsorção contêm todos esses passos. (apud FU. *et al.*, 2021).

São citados, na literatura, quatro modelos cinéticos matemáticos complementares, descritos como: pseudo-primeira-ordem (PFO) (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda-ordem (PSO) (HO e MCKAY, 1999), que são utilizados para avaliar todo o processo de adsorção e, os outros dois, são utilizados para descrever as etapas limitantes, sendo eles o modelo de difusão intrapartículas (ID) (WEBER, MORRIS, 1963) e o modelo de difusão em filmes (FD) (REICHENBERG, 1953).

Segundo Dong *et al.* (2019), esses modelos podem ser representados pelas Equações 1-4.

$$\text{PFO: } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\text{PSO: } t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (2)$$

$$\text{ID: } Q_t = k_p t^{1/2} + x_i \quad (3)$$

$$\text{FD: } B_t = -\ln(\pi^2/6) - \ln(1 - Q_t/Q_e) \quad (4)$$

Onde Q_e ($mg\ g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, Q_t ($mg\ g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no tempo de contato t (min); k_1 (min^{-1}), k_2 ($g\ mg^{-1}.min$) e k_p ($g.mg^{-1}.min^{-0.5}$) são as constantes de taxa de difusão de primeira ordem, segunda ordem e intrapartículas, respectivamente; x_i é o valor associado à espessura da interface e B_t , segundo da Silva *et al.* (2018), é a constante de Boyd, onde $B_t = (\pi^2 D)/d^2$; D é o coeficiente de difusão ($cm^2.min^{-1}$) e d é o diâmetro médio das partículas (cm).

Segundo da Silva *et al.* (2018), o modelo de pseudo-primeira-ordem pode ser utilizado para avaliar se a cinética de adsorção, por exemplo, de íons metálicos, é governada por difusão externa e independe da concentração do adsorbato. Já o modelo de pseudo-segunda-ordem demonstra se a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no estudo de equilíbrio ou não.

De acordo com Fu *et al.* (2021), o modelo de difusão intrapartículas assume que os adsorbatos se difundem nos poros de um material adsorvente durante a adsorção e modelo de difusão em filmes é impulsionado por interações físico-químicas (como interações hidrofóbicas, ligações covalentes e outras).

Para o estudo de equilíbrio da adsorção são utilizados modelos isotérmicos no qual, segundo da Silva *et al.* (2018), é possível determinar o efeito da concentração de espécies químicas na capacidade de adsorção à massa constante do adsorvente. Neste estudo, dois modelos são comumente utilizados: a isoterma de Langmuir e de Freundlich.

O Modelo de Langmuir sugere que a superfície de um adsorvente é uniforme, que não há interação entre os adsorventes e a adsorção ocorre apenas na superfície externa do adsorvente, o que pode ser chamado de adsorção em monocamada. Este modelo pode ser descrito pela equação não linear (5) (DA SILVA *et al.*, 2018; FU. *et al.*, 2021).

$$Q_e = (Q_{max} \cdot k_l \cdot C_e) / (1 + k_l \cdot C_e) \quad (5)$$

Onde C_e ($mg \cdot L^{-1}$) é a concentração de massa no equilíbrio do adsorvente, Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$) é a quantidade máxima do metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente e k_l é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir.

O modelo de Freundlich é utilizado para descrever o mecanismo de adsorção em superfícies não uniformes e modelar a adsorção monocamada e multicamada, levando em consideração que a adsorção ocorre com energias diferentes. A equação (6) expressa esse modelo.

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$$

(6) Onde k_f é a constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich, n é o coeficiente de afinidade e C_e ($mg \cdot L^{-1}$) é a concentração de equilíbrio do adsorbato.

Diversos artigos (DA SILVA *et al.*, 2018; DONG *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2020; FU *et al.*, 2021) têm utilizado esses modelos como ferramentas eficazes para a determinação dos processos e mecanismos de adsorção de íons metálicos que ocorrem nos microplásticos. Demonstrando assim a empregabilidade e reprodutibilidade para o estudo desse tipo de poluição combinada que acomete o ambiente marinho.

CARACTERIZAÇÃO

Em todos os artigos citados neste trabalho, pelo menos uma dessas técnicas de caracterização foi utilizada para elucidar composição, concentração de analito, forma, morfologia ou relaxação longitudinal e transversal das amostras captadas.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é usada principalmente para determinar grupos funcionais presentes em uma molécula e tem sido utilizada em larga escala para quantificação de íons com o auxílio de alguns métodos, tornando-se assim, uma ótima ferramenta para o estudo de íons metálicos que possam estar ligados a microplásticos (SINGH *et al.*, 2019).

Toapanta *et al.* (2021), mostrou que o FTIR com ATR (Attenuated Total Reflectance) é utilizado para medir o índice de carbonila, que diz respeito aos produtos de oxidação química resultante da fotodegradação, podendo ser usado para fazer uma

análise quantitativa da degradação e formação de microplásticos. Em seu trabalho foi definido que as bandas de adsorção das carbonilas ficam entre 1700 cm⁻¹ - 1800 cm⁻¹, o qual inclui os ácidos carboxílicos em 1713 cm⁻¹, cetonas em 1720 cm⁻¹, ésteres em 1735 cm⁻¹ e lactonas 1780 cm⁻¹.

Já Lv *et al.* (2015), apresentam em seu artigo que, além do uso do índice de carbonila, o índice de vinila também pode ser utilizado como um marcador de degradação de polímeros vinílicos por FTIR-ATR. Esse indicador pode ser encontrado na faixa dos 1600 cm⁻¹ e surge por conta da reação de Norrish do tipo 2 que, em polímeros vinílicos, libera compostos vinílicos.

Espectroscopia no Ultravioleta/Visível (UV/Vis)

Singh *et al.* (2019), utilizam este método de análise na medição da absorbância de comprimentos de onda específicos pelo material analisado. Existem diversos compostos que podem absorver a radiação UV na mesma região, por isso são aplicados métodos de calibração para poder identificar o que está sendo observado.

Yang *et al.* (2022), utilizaram, também, essa técnica para monitorar a adsorção de contaminantes orgânicos nos microplásticos em suspensão. Eles concluíram que as concentrações de contaminantes orgânicos nas fases aquosas e adsorvidas foram determinadas com precisão e rapidez, além da técnica ter revelado a força de interação entre os contaminantes e o microplástico através dos espectros de coeficiente de absorção UV-vis.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Toapanta *et al.* (2021) utiliza o microscópio eletrônico de varredura para fazer imagens do efeito dos intemperismos sobre os plásticos ao longo de uma série de dias.

Em seu trabalho são apresentadas imagens de SEM demonstrando as modificações morfológicas que os intemperismos podem causar na superfície do polipropileno em exposições prolongadas. Toapanta *et al.* (2021), identificou que a textura da superfície da amostra no dia zero era lisa e uniforme e, à medida que as amostras eram degradadas com o tempo, rachaduras e vacâncias ficavam gradativamente mais visíveis.

Toapanta *et al.* (2021) sinaliza a importância do SEM para angariar dados sobre a morfologia das amostras analisadas, sendo uma técnica rápida e sucinta para responder perguntas sobre como as amostras poliméricas são degradadas e quais formas elas adquirem depois de passar por um longo tempo de exposição a intemperismo do meio ambiente.

Diferente de Toapanta *et al.* (2021), Lv *et al.* (2015) faz um estudo de comparação entre a degradação no meio ambiente e aceleração de degradação em laboratório. Em laboratório, foi possível alcançar um grau de degradação igual ao das amostras em exposição no meio ambiente, mas em um tempo muito mais curto. Em seu trabalho foi possível observar, em imagens de SEM, essa correlação.

Visto isso, observou-se que o SEM é uma importante ferramenta de investigação topológica, podendo dar resultados visuais de extrema importância para a análise da degradação e da formação de microplásticos.

Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (TD-NMR)

A ressonância magnética nuclear é uma importante técnica de espectroscopia para o estudo de diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Vários artigos (KOCK e COLNAGO 2022; CARNIATO e GATTI 2019; GOSSUIN e VUONG 2018; KOCK, MONARETTO e COLNAGO 2017) utilizam este equipamento para entender a interação de compostos e relacionar essa interação com as constantes de tempos de relaxação.

A Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (TD-NMR), também conhecida como relaxometria, é nomenclatura aplicada aos procedimentos relacionados à obtenção dos tempos de relaxação, tanto longitudinal (com constante de tempo T1) quanto transversal (com constante de tempo T2). Os processos de relaxação não necessitam de um ímã muito potente para serem detectados, logo, não é necessário o uso de equipamentos robustos para a aplicação desta análise. A TD-NMR abrange investigação morfológica, ou seja, estudos relacionados à conformação das cadeias em domínios de 5 a 50 nanômetros (NETO, RODRIGUES e TAVARES 2018).

No trabalho do Kock F. e Colnago L. (2022) foi aplicada a técnica de relaxometria para estudar complexos paramagnéticos chamados de Cátions Metálicos Paramagnéticos (PMC). Eles citam que só é possível fazer essa análise porque os íons paramagnéticos mudam o tempo de relaxação, como exemplo, o tempo de relaxação

longitudinal da água em solução com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ é menor do que a da água destilada. Isso é explicado pelo mecanismo de relaxação, onde a taxa de relaxação paramagnética é dominante. É possível observar essa mudança na taxa de relaxação transversal (R_2 ou T_2) com o aumento da concentração de íons metálicos em solução aquosa.

Já Bodart *et al.* (2020), mostraram como a variação da concentração de metais de transição interfere nos tempos de relaxação dos hidrogênios da água presente no vinho, e utilizou isso para quantificar a concentração dos íons em solução. Eles observaram que, com a variação da concentração de núcleos paramagnéticos, em solução, a relaxividade do hidrogênio também é modificada e isso ocorre por conta das interações dipolares entre o spin do elétron desemparelhado e o spin do próton.

Esse efeito da concentração de íons paramagnéticos no tempo de relaxação também é visto no trabalho de Gossuin e Vuong (2018) no qual é apresentado a variação no tempo de relaxação longitudinal da alumina para diferentes concentrações de cobre. Os autores (Gossuin e Vuong, 2018) afirmam que esse aumento nos tempos de relaxação longitudinal ocorre por conta da captura dos íons de cobre pelo sorvente (Alumina). A concentração das espécies paramagnéticas pode ser, portanto, medida pelo aumento no tempo de relaxação do sistema.

Um fator importante para a determinação da concentração dos íons paramagnéticos em solução é o pH do meio. O grupo do Kock e Colnago (2015), estudou a influência desses parâmetros sobre o comportamento de relaxação em soluções aquosas contendo íons Cu^{2+} . É apresentado que, tanto o tempo de relaxação transversal quanto o longitudinal das soluções aquosas contendo íons cobre variando conforme o pH varia. Isso ocorre por conta da mudança nas cargas presentes na solução, que variam com o pH.

De acordo com o exposto, torna-se claro a possibilidade da utilização dessa técnica como sonda de monitoramento de adsorção de íons paramagnéticos em microplásticos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com tudo que foi apresentado neste seminário, percebe-se que há lacunas no conhecimento sobre os mecanismos de adsorção poluentes em microplásticos. Modelos matemáticos e técnicas de caracterização podem ser usados para encontrar os possíveis

mecanismos de adsorção e intuir os processos que levam a produção dessa poluição conjugada.

Foi visto que podem ser usados diversos equipamentos para facilitar o melhor entendimento da adsorção de metais pesados em microplásticos. Porém, a ressonância magnética nuclear demonstra grandes vantagens para esse tema, por conta da sua sensibilidade ao analisar amostras in natura, opção de utilizar uma maior quantidade de amostra tendo, assim, uma maior representatividade e rápida velocidade de análise.

O enfoque no estudo envolvendo metais pesados se faz importante, visto que é apontada a grande interação e possível preferência de adsorção desse material aos microplásticos. Também é evidente que essa interação tem se mostrado perigosa tanto para os seres humanos quanto para todo o meio ambiente terrestre.

Dessa forma, é de extrema importância para a produção de trabalhos que ocupem essas lacunas, principalmente no que tange à pesquisa e desenvolvimento de novas técnicas, tanto para facilitar a leitura dos dados como para a futura criação de uma tecnologia de captação desse tipo de poluente.

REFERÊNCIAS

ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011.

ARTHUR, C., BAKER, J., & BAMFORD, H. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris. **NOAA Marine Debris Program National Oceanic and Atmospheric Administration U.S**, September 9-11. p. 49, 2009.

BODART, P. R., RACHOCKI, A., TRITT-GOC, J., MICHALKE, B., SCHMITT-KOPPLIN, P., KARBOWIAK, T., & GOUGEON, R. D. Quantification of manganous ions in wine by NMR relaxometry. **Talanta**, v. 209, p. 120561, 2020.

BOUCHER, J., & FRIOT, D. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. **IUCN International Union for Conservation of Nature**. p. 43., 2017.

CARNIATO, F., & GATTI, G. 1H NMR relaxometric analysis of paramagnetic Gd₂O₃:Yb nanoparticles functionalized with citrate groups. **Inorganics**, v. 7, n. 3, p. 34, 2019.

CHINFAK, N., SOMPONGCHAIYAKUL, P., CHAROENPONG, C., SHI, H., YEEMIN, T., & ZHANG, J. Abundance, composition, and fate of microplastics in

water, sediment, and shellfish in the Tapi-Phumduang River system and Bandon Bay, Thailand. **Science of The Total Environment**, v. 781, p. 146700, 2021.

CUCINELLI NETO, R. P., DA ROCHA RODRIGUES, E. J., & BRUNO TAVARES, M. I. Proton NMR relaxometry as probe of gelatinization, plasticization and montmorillonite-loading effects on starch-based materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 182, p. 123–131, 2018.

DONG, Y., GAO, M., SONG, Z., & QIU, W. Adsorption mechanism of As(III) on polytetrafluoroethylene particles of different size. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 112950, 2019.

DU, Y., LIU, X., DONG, X., & YIN, Z. A review on marine plastisphere: biodiversity, formation, and role in degradation. **Computational and Structural Biotechnology Journal**, v. 20, p. 975–988, 2022.

E. DA SILVA, J., I. L. RODRIGUES, F., N. PACÍFICO, S., F. SANTIAGO, L., R. MUNIZ, C., D. SARAIVA, G., F. DO NASCIMENTO, R., & DE O. SOUSA NETO, V. Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb(II) from Synthetic Bath. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1248–1262, 2018.

ERNI-CASSOLA, G., ZADJELOVIC, V., GIBSON, M. I., & CHRISTIE-OLEZA, J. A. Distribution of plastic polymer types in the marine environment; A meta-analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, p. 691–698, 2019.

FIGUEIREDO, G. M., & VIANNA, T. M. P. Suspended microplastics in a highly polluted bay: Abundance, size, and availability for mesozooplankton. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 256–265, 2018.

FU, L., LI, J., WANG, G., LUAN, Y., & DAI, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 217, p. 112207, 2021.

Google Trends, pesquisa a nível mundial de 2004 - 2022 sobre o termo de pesquisa “Microplastics”.
disponível em :<https://trends.google.com.br/trends/explore?date=all&q=microplastics>
Acessado em: 05 de abril de 2022.

GOSSUIN, Y., & VUONG, Q. L. NMR relaxometry for adsorption studies: Proof of concept with copper adsorption on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 138–143, 2018.

HAWKINS, W. L. Polymer Degradation. *Polymers - Properties and Applications*. **Polymers**, v. 8, p. 3-34, 1984.

HO, Y. S., & MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOLMES, L. A., TURNER, A., & THOMPSON, R. C. Interactions between trace

metals and plastic production pellets under estuarine conditions. **Marine Chemistry**, v. 167, p. 25–32, 2014.

KHALID, N., AQEEL, M., NOMAN, A., KHAN, S. M., & AKHTER, N. Interactions and effects of microplastics with heavy metals in aquatic and terrestrial environments. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118104, 2021.

KOCK, F. V. C., MONARETTO, T., & COLNAGO, L. A. Time-domain NMR relaxometry as an alternative method for analysis of chitosan-paramagnetic ion interactions in solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 228–232, 2017.

KOCK, F., & COLNAGO, L. NMR Relaxometry Applied to Chemical Studies of Paramagnetic Metal Cation Complexes: Fundamentals and Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 6, p. 509-522, 2022.

KOCK, F. V. C., MACHADO, M. P., ATHAYDE, G. P. B., COLNAGO, L. A., & BARBOSA, L. L. Quantification of paramagnetic ions in solution using time domain NMR. PROS and CONS to optical emission spectrometry method. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 204–207, 2018.

KOCK, F. V. C., & COLNAGO, L. A. Rapid and simultaneous relaxometric methods to study paramagnetic ion complexes in solution: An alternative to spectrophotometry. **Microchemical Journal**, v. 122, p. 144–148, 2015.

KULKARNI, A., & DASARI, H. Current Status of Methods Used In Degradation of Polymers: A Review. **MATEC Web of Conferences**, v. 144, p. 02023, 2018.

L. MENA, R., A. CACURO, T., S. M. DE FREITAS, A., C. RANGEL, E., & R. WALDMAN, W. Polymer Photodegradation Followed by Infrared: A Tutorial. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 4, p. 852–866, 2020.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.

LI, J., ZHANG, K., & ZHANG, H. Adsorption of antibiotics on microplastics. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 460–467, 2018.

LI, X., MEI, Q., CHEN, L., ZHANG, H., DONG, B., DAI, X., HE, C., & ZHOU, J. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. **Water Research**, v. 157, p. 228–237, 2019.

LIU, S., HUANG, J., ZHANG, W., SHI, L., YI, K., YU, H., ZHANG, C., LI, S., & LI, J. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. **Journal of Environmental Management**, v. 302, p. 113995, 2022.

LIU, S., SHI, J., WANG, J., DAI, Y., LI, H., LI, J., LIU, X., CHEN, X., WANG, Z., &

- ZHANG, P. Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, p. 652520, 2021.
- LV, Y., HUANG, Y., YANG, J., KONG, M., YANG, H., ZHAO, J., & LI, G. Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 145–159, 2015.
- MAMMO, F. K., AMOAH, I. D., GANI, K. M., PILLAY, L., RATHA, S. K., BUX, F., & KUMARI, S. Microplastics in the environment: Interactions with microbes and chemical contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 743, p. 140518, 2020.
- MAO, R., LANG, M., YU, X., WU, R., YANG, X., & GUO, X. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122515., 2020.
- MENA, R. L., CACURO, T. A., FREITAS, A. S. M., RANGEL, E. C., & WALDMAN, W. R. Polymer photodegradation followed by infrared: A tutorial. In *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 4, p. 959–968. Sociedade Brasileira de Química. 2020.
- REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, 1953.
- SINGH, P., SINGH, M. K., BEG, Y. R., & NISHAD, G. R. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. **Talanta**, v. 191, p. 364–381, 2019.
- TANG, S., LIN, L., WANG, X., FENG, A., & YU, A. Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, p. 121960, 2020.
- TER HALLE, A., LADIRAT, L., GENDRE, X., GOUDOUNECHE, D., PUSINERI, C., ROUTABOUL, C., TENAILLEAU, C., DUPLOYER, B., & PEREZ, E. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 11, p. 5668–5675, 2016.
- THEVENON, F., CARROLL, C., & SOUSA, J. Plastic debris in the ocean: the characterization of marine plastics and their environmental impacts, situation analysis report (F. Thevenon, C. Carroll, & J. Sousa, Eds.). **International Union for Conservation of Nature**. p. 52, 2015.
- TOAPANTA, T., OKOFFO, E. D., EDE, S., O'BRIEN, S., BURROWS, S. D., RIBEIRO, F., GALLEN, M., COLWELL, J., WHITTAKER, A. K., KASERZON, S., & THOMAS, K. V. Influence of surface oxidation on the quantification of polypropylene microplastics by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. **Science of The Total Environment**, v. 796, p. 148835, 2021.
- TOLINSKI, M. ULTRAVIOLET LIGHT PROTECTION AND STABILIZATION. In *Additives for Polyolefins*. Elsevier, p. 32–43, 2015.

- UTEKAR, S., V K, S., MORE, N., & RAO, A. Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods. *Composites Part B: Engineering*, v. 207, p. 108596., 2021.
- WAGNER, M., & LAMBERT, S. *Freshwater Microplastics* (M. Wagner & S. Lambert, Eds.). **Springer International Publishing**, v. 58, p 239–272, 2018.
- WEBER, W. J., & MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.
- XU, C., ZHANG, B., GU, C., SHEN, C., YIN, S., AAMIR, M., & LI, F. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123228, 2020.
- YANG, X.-D., GONG, B., CHEN, W., QIAN, C., DU, M., & YU, H.-Q. In-situ quantitative monitoring the organic contaminants uptake onto suspended microplastics in aquatic environments. **Water Research**, v. 215, p. 118235, 2022.
- YU, F., YANG, C., ZHU, Z., BAI, X., & MA, J. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. **Science of The Total Environment**, v. 694, p. 133643, 2019.
- ZHANG, B., & DAIGLE, H. Nuclear magnetic resonance surface relaxation mechanisms of kerogen. **Geophysics**, v. 82, n. 6, p. 15–22, 2017.
- ZHANG, H., WANG, J., ZHOU, B., ZHOU, Y., DAI, Z., ZHOU, Q., CHRIESTIE, P., & LUO, Y. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. **Environmental Pollution**, p. 1550–1557, 2018.
- ZHU, K., JIA, H., SUN, Y., DAI, Y., ZHANG, C., GUO, X., WANG, T., & ZHU, L. Long-term phototransformation of microplastics under simulated sunlight irradiation in aquatic environments: Roles of reactive oxygen species. **Water Research**, v. 173, p. 115564, 2020.

Recebido em: 15/01/23

Aprovado em: 18/02/23

Publicado em: 27/02/23