Marcela Corrêa Vedolin

**Estudo da distribuição de metais em plásticos no litoral de São Paulo:
avaliação da poluição por meio da análise de pellets.**

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico Da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador: Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira.

São Paulo

2014

**Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico**

**Estudo da distribuição de metais em plásticos no litoral de São Paulo:
avaliação da poluição por meio da análise de pellets**

Marcela Corrêa Vedolin

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Oceanografia, área de
Oceanografia Química.

Versão corrigida

Julgada em ____/____/____

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

São Paulo

2014

*“E quanto mais remo, mais rezo
Pra nunca mais se acabar
Essa viagem que faz
O mar em torno do mar”
(Paulinho da Viola)*

Agradecimentos

Aos meus pais, João e Edna, por todo apoio dado às decisões mais incertas.

A minha tia Adriana, que sempre esteve presente como amiga e como exemplo profissional para mim.

Ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por toda atenção e auxílio dado para que isto fosse possível.

Ao Prof. Dr. Alexander Turra pelo primeiro contato que ocasionou no desenvolvimento de todo o trabalho.

A Dra. Márcia Denadai, por toda disponibilidade e carisma, sempre.

Ao CNPq pela bolsa de estudos cedida.

Aos profissionais da Braskem, pelas amostras cedidas, especialmente o Engenheiro Químico Alessandro Cauduro, pelo esclarecimento de diversas dúvidas em relação ao mundo dos plásticos.

Ao Prof.Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pelo contato online que ajudou a sanar diversas dúvidas em relação à química dos polímeros.

A Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone pelo auxílio e responsabilidade no que se refere aos assuntos de Coordenação do Programa de Oceanografia Química e Geológica.

Aos amigos do Laboratório de Química Inorgânica Marinha, Tailisi, Keila, Juliê, Paulo, Lorenzo, Andreza e especialmente à Carol Theophilo e o Alexandre Salaroli, por me ajudarem/ ensinarem os métodos para realização deste trabalho necessários e a manusear alguns equipamentos.

Aos amigos do Laboratório de Manejo, pela ajuda, risadas, cervejas e perrengues em diversas coletas. Especialmente a Alessandra Majer, pela grande ajuda na parte estatística do trabalho e o Danilo Balthazar, pela ajuda na construção da dissertação.

Às amigas da graduação Natália Baptistini, Ariane Escobar, Jacqueline Farina, que mesmo longe estão sempre presentes.

Aos amigos de Ribeirão Preto e Bauru (não vou listar todos, rs), vocês foram e são muito importantes em todas as etapas da minha vida. Obrigada pelo apoio, mesmo que tão de longe.

Aos amigos feitos em São Paulo, cidade que luto para adotar como minha, saibam que, sem vocês muitas coisas seriam diferentes. Obrigada por constituírem minha família nesta cidade caótica. Em especial à Tiemi Siqueira, Juliana Germano, Camila Maffia, Raphaela Velho, Lucas Cardoso e Giovana Tarakdjian.

Aos amigos, que, mesmo não sendo biólogos, embarcaram comigo na ideia de coletar *pellets* e á todos que auxiliaram nesta etapa cansativa, porém divertida. Vocês são ótimos!

Ao meu namorado Alex, pelo apoio, paciência e principalmente pelo companheirismo em todos os momentos, especialmente por me levar para ver o mar.

Ao pessoal da secretaria da Pós- Graduação (Ana Paula, Letícia e Silvana), que auxiliaram nas partes complicadas e burocráticas deste trabalho.

A equipe da biblioteca, especialmente ao Wagner que sempre auxiliou nas buscas pelas referências e artigos.

Ao pessoal das bases do IO, Ubatuba e Cananeia, sem a ajuda e receptividade de vocês, o trabalho não teria sido completado.

Ao pessoal do Instituto Oceanográfico, que contribuem diariamente para os desenvolvimentos de pesquisas.

Por fim, agradeço a todos (já citados ou não) que fizeram parte desta etapa da minha vida.

Resumo

A matéria prima das indústrias transformadoras de utensílios plásticos são os *pellets* de plástico, que recebem quantidades significativas de aditivos os quais possuem metais pesados e elementos tóxicos. Devido à perda desses *pellets* durante os processos de produção e transporte, tais contaminantes são liberados no ambiente. Este estudo investiga as interações entre os metais dissolvidos em *pellets* coletados em diferentes praias do litoral de São Paulo. Especificamente, o estudo comparou a realização do método em grânulos virgens, ou seja, aqueles obtidos a partir de uma fábrica de moldagem com os recolhidos das praias. Foram quantificados os elementos: Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn empregando a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os polímeros foram solubilizados via digestão ácida (EPA3050B). As concentrações dos metais exibiram um elevado grau de variabilidade, sendo Al e Fe os elementos de maiores concentrações 58,63 mg kg⁻¹, praia de Tabatinga e 391,56 mg kg⁻¹, praia de Itaguapé, respectivamente. Diferenças de afinidades entre os metais para os *pellets* coletados no ambiente e aqueles obtidos diretamente a partir de uma processadora de plásticos (virgem) também foram identificados. A adsorção de metais em *pellets* coletados é maior em relação aos *pellets* virgens, isso ocorre devido ao desenvolvimento de sítios de adsorção na superfície para realização de foto-oxidação, incrustação e deposição de sedimentos finos e/ou partículas durante a exposição a condições ambientais. Este estudo demonstrou que *pellets* de plástico têm o potencial acumular e transportar metais no ambiente marinho, mesmo em pequena quantidade. Eles podem ser considerados como um vetor para o transporte de metais no meio ambiente, e podem ter o potencial de acumular metais em organismos após a ingestão.

Palavras-chaves: *Pellets*, microplásticos, metais, poluentes inorgânicos, poluição, litoral de São Paulo.

Abstract

The raw material of plastic industries is plastic pellets, which receive significant amounts of additives which contain heavy metals and toxic elements. Due to the loss of these pellets during the processes of production and transportation, such contaminants are released into the environment. This study investigates the interactions between metals dissolved in pellets collected in different beaches of the coast of São Paulo state. Specifically, the study compared the performance of the method in virgin granules, ie, those obtained from a molding factory with those collected from the beaches. The following elements quantified: Al , Cr , Cu , Fe , Mn , Sn , Ti and Zn in samples of virgin pellets supplied by Braskem, manufacturer of resins, employing the technique of Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP - OES .) The polymers were solubilized via acid digestion (EPA3050B). The metal concentrations exhibited a high degree of variability being Al and Fe elements with higher concentrations: 58.63 mg kg⁻¹ at Tabatinga beach and Fe 391.56 mg kg⁻¹, at Itaguapé beach. Affinity differences between metals for pellets collected in the environment and those obtained directly from a processor of plastics (virgin) were also identified. The maximum adsorption for virgin pellets ranged between 14.09 mg kg⁻¹ (polyethylene, used as control) to 58.63 mg kg⁻¹ for Al. However, for the other elements except Fe, the concentrations were below the limit of quantification. The metal adsorption on pellets collected is greater compared to virgin pellets. This is due to the development of viable local surface for performing photo-oxidation, scaling and deposition of fine sediments and/or particles during exposure to environmental conditions. This study demonstrated for the first time, that the plastic pellets have the potential to accumulate metals and transporting the marine environment, even in small quantities. They can be considered as a vector for the transport of metals in the environment and may have the potential to accumulate metal to organisms bodies after ingestion.

Keywords: Pellets, microplastics, metals, inorganic pollutants, pollution , São Paulo coast.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	<i>Pellets</i> virgens de polietileno. Fonte: elaborada pelo autor.	3
Figura 2.	Área de estudo com identificação das regiões amostradas. Nota: 1- Ilha do Cardoso; 2- Ilha Comprida; 3- Peruíbe; 4- Itanhaém; 5- Mongaguá; 6- Praia Grande; 7- Santos/ São Vicente; 8- Guarujá; 9- Bertioga; 10- São Sebastião; 11- Caraguatatuba; 12- Ubatuba; 13- Ilha Anchieta. Fonte: elaborada pelo autor.	15
Figura 3.	<i>Pellets</i> coletados ao longo do litoral paulista. Fonte: elaborada pelo autor.	21
Figura 4.	Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Al. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.	25
Figura 5.	Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Fe. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.	26
Figura 6.	Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Cu. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.	26
Figura 7.	Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Mn. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.	27
Figura 8.	Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Ti. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.	27
Figura 9.	Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Zn. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.	28
Figura 10.	Valores médios das concentrações de metais. O resultado do teste de Tukey está indicado por letras; letras idênticas representam diferenças não significativas ($p > 0,05$).	31
Figura 11.	Valores médios das concentrações de cada elemento presente em <i>pellets</i> coletados ao longo do litoral paulista. Notas: 1- Controle PE; 2- Ilha do Cardoso; 3- Ilha Comprida; 4- Arpoador; 5- Guaraú; 6- Ruínas; 7- Sonho; 8- Vila SP; 9- Guilhermina; 10- Gonzaga; 11- Enseada; 12- Itaguaré; 13- Boraceia; 14- Santiago; 15- Massaguaçu; 16- Tabatinga; 17- Sete Fontes; 18- Ilha Anchieta;	32

19- Praia Grande; 20- Fazenda.

- Figura 12.** Dendrograma das praias amostradas e do controle com Ward Linkage e Distância Euclidiana. 34
- Figura 13.** Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Al para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis). 35
- Figura 14.** Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Fe para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis). 36
- Figura 15.** Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Cu para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis). 37
- Figura 16.** Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Mn para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis). 37
- Figura 17.** Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Zn para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis). 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Pigmentos e corantes empregados na coloração de plásticos.	5
	Fonte: Saron et al., 2006 <i>apud</i> Cadore et al., 2008.	
Tabela 2.	Praias amostradas e coordenadas geográficas.	16
Tabela 3.	Limite de Detecção e Quantificação do Método.	20
Tabela 4.	Comparação das amostragens e metodologias usadas em estudos semelhantes.	21
Tabela 5.	Valores obtidos, média e intervalo de confiança (Excel) e valores derivados do material de referência (MR) para sedimento, SS-1.	23
Tabela 6.	Valores das concentrações (mg kg^{-1}) encontradas em <i>pellets</i> virgens.	24
Tabela 7.	Resultados da ANOVA para concentrações (mg kg^{-1}) em <i>pellets</i> (dados transformados $\ln+1$) para metais e praias.	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	<i>Acrilonitrila Butadieno Estireno</i>
Al	<i>Alumínio</i>
Ba	<i>Bário</i>
Ca	<i>Cálcio</i>
Cd	<i>Cádmio</i>
Cr	<i>Cromo</i>
Cu	<i>Cobre</i>
DDTs	<i>Dicloro-Difenil-Tricloroetano</i>
Fe	<i>Ferro</i>
ICP-OES	<i>Espectrometria por Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado</i>
LQM	<i>Limite de Quantificação do Método</i>
LDM	<i>Limite de Detecção do Método</i>
Mg	<i>Magnésio</i>
Mn	<i>Manganês</i>
Ni	<i>Níquel</i>
Pb	<i>Chumbo</i>
PA	<i>Poliamida</i>
PCBs	<i>Policlorobifenilos</i>
PE	<i>Polietileno</i>
PET	<i>Polietileno Tereftalato</i>
POPs	<i>Poluentes Orgânicos Persistentes</i>
PP	<i>Polipropileno</i>
OS	<i>Poliestireno</i>
PVA	<i>Acetato de Polivinila</i>
PVC	<i>Cloreto de Polivinil</i>
Sn	<i>Estanho</i>
Ti	<i>Titânio</i>
Zn	<i>Zinco</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1. Plásticos: características, produção e importância	1
1.2. Metais em <i>pellets</i>	6
1.3. Metais em ambientes marinhos	7
1.4. Impactos estéticos e ecológicos dos microplásticos ou <i>pellets</i>	8
Capítulo 2. Objetivos	12
Capítulo 3. Área de Estudo.....	13
3.1. Caracterização do Litoral Paulista.....	13
3.2. Área de Amostragem	13
Capítulo 4. Material e Métodos	17
4.1. Considerações Iniciais	17
4.2. Análise Experimental	17
4.2.1. Reagente e Equipamentos	17
4.2.2. Método de Digestão Parcial (EPA 3050B)	18
4.3. Aplicação em <i>pellets</i> virgens	19
4.4. Limites de Detecção e Quantificação	19
4.5. Aplicação em <i>pellets</i> amostrados	20
4.5.1. Amostragem	20
4.5.2. Análise Química dos Elementos de Interesse.....	21
4.6. Análise Estatística	22
Capítulo 5. Resultados	23
5.1. Validação de uma metodologia para análise de <i>pellets</i> virgens por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES)	23
5.1.1. Análise do material de referência	23
5.1.2. <i>Pellets</i> virgens	24
5.2. Níveis dos elementos de interesse (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn) em amostras coletadas em diferentes regiões do litoral de São Paulo.....	24
Capítulo 6. Discussão	29
6.1. Uso da metodologia de digestão parcial para análise de <i>pellets</i> virgens por ICP - OES ..	29
6.2. Análise estatística dos resultados encontrados	30
6.3. Comparação entre os estudos realizados sobre níveis de metais em <i>pellets</i>	35
6.4. Contaminação por <i>pellets</i> em regiões praiais.....	39
Capítulo 7. Conclusão	42
Referências Bibliográficas	43

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. Plásticos: características, produção e importância

A exploração do uso do plástico teve início na segunda metade do século XIX, quando se desenvolveu um material baseado na celulose que era produzido da madeira ou da palha. Em seguida novos compostos surgiram para explorar as características deste novo produto (Lima, 2001). Desde o desenvolvimento do primeiro polímero sintético, a “Baquelite”, em 1970, uma grande quantidade de técnicas de manufaturamento de baixo custo tem sido otimizadas, resultando uma produção em massa de produtos plásticos duráveis, inertes e resistentes à corrosão (Plastics Europe, 2011).

O termo ‘plástico’ vem do grego *plastikos*, que significa ‘adequado à moldagem’, sendo esta uma de suas características mais importantes, que, somada as suas demais propriedades: alta resistência à corrosão, baixo peso, resistência à impactos mecânicos, resistência à água e impermeabilidade ao ar resultou em um aumento de sua produção e consumo devido as várias vantagens que esse material apresenta em relação aos demais (madeira, aço, papel, vidro, dentre outros) (Gordon, 2006). A diversidade destes polímeros e a versatilidade de suas propriedades permitem a produção de uma vasta gama de produtos, trazendo benefícios para sociedade (Andrady & Neal, 2009).

Nos últimos anos tem-se observado uma crescente utilização de materiais plásticos na manufatura de diversos tipos de produtos e de embalagens, tais como de alimentos, remédios e produtos de limpeza. O uso de embalagens plásticas representa cerca de 10 % do lixo municipal gerado nos grandes centros urbanos (Barnes et al., 2009). Os plásticos também são utilizados em grande escala em vários produtos, como em peças automobilísticas, equipamentos eletrônicos, materiais de construção, materiais hospitalares, utensílios domésticos entre outros (Mateus, 1999).

A durabilidade e aumento do uso de produtos plásticos criaram um problema relacionado ao manejo do lixo, já que a grande maioria é descartada de maneira imprópria (Barnes et al., 2009; Hopewell et al., 2009). Com isto, o volume de material plástico no lixo sólido municipal torna-se significativo, e os problemas ambientais que podem ser gerados vêm se tornando, a cada dia, uma preocupação mundial. Face ao exposto, verifica-se a necessidade de se conhecer a composição química destes

materiais, visto que os plásticos constituem de 5 a 8 % do lixo sólido municipal e contém elementos tóxicos como metais e poluentes orgânicos (Risso et al. 1993).

A presença dos resíduos marinhos constitui uma das mais graves ameaças à biodiversidade e sustentabilidade dos recursos naturais do mundo quando somada à complexidade física, ecológica e socioeconômica que possui (Sheavly, 2010). Tais resíduos, de origem antrópica, são definidos como “qualquer material sólido descartado manufaturado ou processado (tipicamente inerte) que entra no ambiente marinho por diversas fontes” (Coe e Rogers, 1997). Dentre os itens encontrados na praia em maiores quantidades estão os plásticos, que embora seja reconhecido como um importante componente do lixo marinho há várias décadas, seus impactos ecológicos e biológicos são pouco conhecidos atualmente (Derraik, 2002; Moore, 2008).

A matéria-prima do plástico é derivada do petróleo ou do gás natural, que é formado por uma complexa mistura de compostos. Tais compostos possuem diferentes temperaturas de ebulição e são separados em misturas ou cortes através de colunas de destilação. Um desses cortes é a nafta, que é fornecida para as centrais petroquímicas, onde passa por uma série de processos, dando origem aos principais monômeros, que sofrerão polimerização originando os polímeros (APME, 2006). A partir deste processo são produzidas as resinas, também chamadas de “grânulos plásticos”, “*nibs*” ou “*pellets*”, que são pequenos grãos de plásticos com formato geralmente cilíndrico ou arredondado medindo poucos milímetros (Takada, 2006).

Portanto, *pellets* são grânulos de plásticos que correspondem à forma principal com que as resinas plásticas são produzidas e comercializadas para serem usadas como matéria prima em indústrias de transformação, onde são derretidas e moldadas de acordo com o produto final (Ogata et al., 2009) (Figura1). Eles podem ser produzidos em várias formas (esféricas, ovóides e cilíndricas), tamanhos (de 1 a 5 mm) e cores (geralmente claras, brancas ou transparentes), dependendo de sua composição química e de seu propósito final (Wilber, 1987; EPA, 1990a) e são denominados, pelas indústrias, de *pellets* virgens antes de passarem por processos de manufatura de produtos. Existem dois principais tipos de resinas: termoplásticas e termorrígidas. As primeiras podem ser derretidas e reprocessadas sem alterar as suas propriedades, enquanto que as segundas, não podem ser remodeladas por serem mais resistentes a altas temperaturas e insolúveis.

Figura 1. *Pellets* virgens de polietileno. Fonte: elaborada pelo autor.

Mais de 200 famílias de resinas plásticas são produzidas, dentre elas: o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloreto de polivinil (PVC), polietileno tereftalato (PET), poliamida (PA)- mais conhecida como nylon, acetato de polivinila (PVA) e acrilonitrila butadieno estireno (ABS) (Andrady & Neal, 2009; GESAMP, 2010). Os *pellets* mais comuns são derivados do propileno, como o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o poliestireno (PS), estes compostos são também as resinas mais utilizadas pelas indústrias (EPA, 1992a). Além das diferentes resinas encontradas, os grânulos possuem também uma variedade de *grades* (escalas), que correspondem aos aditivos adicionados às resinas durante o processo de fabricação, visando modificar ou melhorar o desempenho do plástico, relativo à sensibilidade térmica, a fotodegradação, entre outros (UNEP, 2011; Andrady & Neal, 2009; Hammer, 2012).

A variedade de produtos plásticos produzidos internacionalmente tem criado uma demanda por diferentes tipos de resinas ou por suas combinações. Combinando polímeros, criando novos ou incorporando aditivos, estas podem ser feitas sob medida, de acordo com a aplicação desejada e o produto final (EPA, 1990a). Aditivos são componentes imprescindíveis aos materiais poliméricos, pois conferem características e propriedades específicas. Dentre os mais importantes destacam-se: antioxidantes, estabilizantes térmicos e fotoquímicos (como Ba, Ca, Cd, Mg, Pb, Sn e Zn), agentes antibloqueadores, agente acoplantes, plastificantes (como fosfatos), cargas, pigmentos e

corantes, retardantes de chama, modificadores de impactos e lubrificantes. Dentre os aditivos (Tabela 1), os corantes e pigmentos são considerados potencialmente tóxicos, devido a sua composição química (Michaeli, 1995; Rodriguez, 1996).

Corantes ou pigmentos são substâncias que proporcionam cor ao plástico e que podem ser usados para a coloração de utensílios e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas. Os corantes são sintéticos ou compostos naturais de tamanho submicroscópico ou molecular, solúveis na maioria dos solventes comuns, e proporcionam perfeitamente cores transparentes. Devido a sua baixa resistência térmica e tendência à migração, seu uso torna-se limitado como aditivo quando comparado a algumas famílias com superior resistência térmica. Já os pigmentos são substâncias orgânicas ou inorgânicas com elevado tamanho de partícula, raramente menor que 1 μm , e, usualmente insolúveis em solventes comuns. Os pigmentos orgânicos produzem cores translúcidas, resistem à migração melhor que os corantes e são mais resistentes termicamente (Mateus, 1999).

Tabela 1. Pigmentos e corantes empregados na coloração de plásticos. Fonte: Saron et al., 2006 *apud* Cadore et al., 2008.

Cor do plástico	Principais componentes dos pigmentos	Informações
Branco	TiO ₂ ; ZnS; ZnO; Branco de chumbo (Pb(Co) ₃) ₂ ou Pb(OH) ₂ .	O chumbo é tóxico e pode passar suas características ao produto pigmentado.
Preto	Óxido de ferro preto (Fe ₃ O ₄) e sulfeto de antimônio (Sb ₂ S ₃).	O antimônio é potencialmente tóxico.
Amarelo, laranja e verde	Compostos a base de cromo: amarelo e laranja de cromo (PbCrO ₄ e PbSO ₄); verde de cromo (amarelo de cromo + azul da Prússia); óxido de cromo puro (CrO ₃).	As limitações desses compostos se restringem aqueles que contêm chumbo.
Amarelo, vermelho e marrom	Compostos a base de ferro: óxido de ferro (Fe ₂ O ₃ + FeO(OH) + Fe ₃ O ₄ ; azul da Prússia (Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃).	-
Laranja	Compostos a base de molibdato: laranja de molibdato (80% PbCrO ₄ + 15% PbMoO ₄ + 5% PbSO ₄).	As limitações desses compostos se restringem aqueles que contêm chumbo.
Amarelo, laranja e vermelho	Compostos a base de cádmio: cadmopur (CdS, ZnS e CdSe); cadmopone (CdS, ZnS, BaSO ₄ , CdSe).	O cádmio é potencialmente tóxico.
Amarelo	Compostos a base de níquel: titanato de níquel (NiTiO ₃).	-
Esverdeado, avermelhado	Compostos a base de silicatos: azul ultramar (sílica 34-43%, alumínio 20-28%, enxofre 10-16% e óxido de enxofre 12-20%).	Grandes quantidades de alumínio podem causar distúrbios neurológicos.
Laranja, vermelho	Compostos a base de mercúrio: mercadium (CdS + HgS).	Mercúrio e cobre são tóxicos.
Azul	Compostos a base de cobalto: azul de cobalto (CoO*Al ₂ O ₃).	O cobalto é essencial em baixas concentrações, mas é tóxico em altas concentrações.

Estudos sobre a quantificação de elementos metálicos em plásticos têm sido pouco explorados, sendo a maior contribuição no setor alimentício, cujo interesse é saber a quantidade de íons potencialmente tóxicos que podem migrar da embalagem para os alimentos, danificando sua qualidade (Zenebon et al., 2004; Birley, 1982; Takahashi et al., 2008 e 1999; Nomura et al., 2000; Soares, 2008; Shepherd, 1981; Mateus, 1999; Westerhoff et al., 2008). Há também estudos mais recentes, que abordam a presença de elementos metálicos em embalagens alimentícias (Cadore et al., 2008), *pellets* (Ashton et al., 2010 e Holmes et al., 2012), lixo plástico encontrado nas praias (Nakashima et al., 2011 e 2012) e sacolas plásticas de supermercados (Sakai et al., 2009).

No geral, todos os autores concluíram que há presença de metais em plásticos de todas as origens estudadas, no entanto, nenhuma concentração alarmante foi encontrada. Os estudos feitos com *pellets* revelam que a associação de metais com plásticos é susceptível de ser um fenômeno geral, tanto em relação aos demais ambientes aquáticos quanto aos diferentes tipos e tamanhos de resinas. Sendo assim, os plásticos podem ser considerados como um veículo para o transporte de metais em sistemas aquáticos, que não foi, até agora, reconhecido (Ashton et al., 2010 e Holmes et al., 2012).

Portanto, a quantificação dos elementos metálicos em produtos plásticos nos fornece valiosas informações para aprimoramento da qualidade de seus produtos bem como a entidades preocupadas com a preservação do meio ambiente e da saúde da população.

1.2. Metais em *pellets*

Trabalhos recentes sugerem que o meso e micro- plásticos também podem concentrar metais além dos POPs (Ashton et al., 2010; Holmes et al., 2012). Este é um dado inesperado, pois os plásticos são hidrofóbicos e apolares, no entanto, a superfície oxidada devido degradação poderia influenciar nas ligações para metais.

Uma possível fonte de Fe em polímeros é a contaminação durante a manufatura das resinas plásticas, pois eventuais desgastes podem ser observados na superfície dos equipamentos de processamento, sendo, dessa maneira, a presença do Fe proveniente desse desgaste (Hoffman et al., 1991). A presença de Pb, Cd e Zn são, provavelmente, provenientes de estabilizantes. Em alguns casos não há Pb pois este estabilizante só é

usado em algumas aplicações devido à sua toxidez. O Ti pode ser resíduo de catalisador ou do pigmento branco TiO_2 . Já o Al, normalmente, é originado da alumina usada como retardante de chama, do material multi-camada (como Tetra-pack, por exemplo) ou de pigmentos. Por fim, o Fe, Mn e Cu podem ser originados de resíduos de processamento ou algum outro aditivo, como, por exemplo, pigmentos (Marco- Aurélio de Paoli, comunicação oral).

1.3. Metais no ambiente marinho

O ambiente aquático marinho é um sistema químico complexo devido aos vários tipos de espécies inorgânicas e orgânicas que estão dissolvidas em solução com alta concentração de sal (Hirose, 2006). Na mistura da água fluvial com a água do oceano, ocorrem modificações físico- químicas que estão associadas à distribuição dos metais no material particulado em suspensão e também a composição do sedimento depositado (Mestrinho, 1998).

Os metais estão presentes no sedimento em diferentes formas (associados às formas instáveis, carbonatos, sulfatos, elementos orgânicos entre outros) e são liberados para o ambiente marinho a taxas variáveis (Marin et al., 1997; Petronio et al., 2000; Morel & Prince, 2003; Hirose, 2006). Entre as fontes naturais em ambientes aquáticos destacam-se intemperismo do solo e rochas, erosão, fontes termais, incêndios florestais e erupções vulcânicas; enquanto, entre as fontes antropogênicas, a mineração e fundição de metais, queima de combustíveis, efluentes industriais e domésticos e drenagem agrícola, entre outros (Swaine, 2000; Davutluoglu et al., 2011).

1.4. Impactos estéticos e ecológicos dos microplásticos ou *pellets*

Recentemente, aumentou-se a preocupação sobre “microplásticos”, que podem ser as resinas plásticas, pequenos grânulos plásticos usados em esfoliantes ou grânulos usados no processo de limpeza por abrasão, em navios (Derraik, 2002; Ryan et al., 2009; Thompson et al., 2004). O termo “microplástico” foi atribuído para inúmeras classes de tamanho, variando de estudo para estudo: < 10 mm (Graham and Thompson, 2009), < 5 mm (Barnes et al., 2009; Betts, 2008), 2- 6 mm (Derraik, 2002), < 5 mm (Ryan et al., 2009) e < 1 mm (Browne et al., 2007; Browne et al., 2010; Claessens et al., 2011).

De acordo com a Environmental Protection Agency dos Estados Unidos (EPA, 1992b), uma estratégia adequada para lidar com a problemática envolvendo as resinas plásticas é a identificação das possíveis fontes de perda para o ambiente, bem como a realização de monitoramento dessas emissões. Esses *pellets* são encontrados em vários ambientes aquáticos, sugerindo uma perda deste material em algumas das etapas de produção, transporte e utilização (Carpenter et al., 1972; Gregory, 1977 e 1978; Ryan, 1988; EPA, 1992a; Mato et al., 2001; Reddy et al., 2006; Costa et al., 2009; Ogata et al., 2009; Moore et al., 2001a). Também podem ser perdidos no processo de armazenamento e estufagem (carregamento) de containers, no qual as embalagens podem ser rasgadas, resultando assim na perda acidental dos grânulos plásticos. Isso ocorre principalmente dentro das plantas de produção e em terminais portuários (Flávia Cabral, comunicação pessoal).

Uma vez no ambiente, os *pellets* podem flutuar próximo ou na superfície da água, ficar suspensos na coluna d'água, em médias profundidades, ou podem afundar e permanecer no leito oceânico. A flutuabilidade depende de cada polímero e aditivo usado no processo de fabricação (EPA, 1992a). Morét- Ferguson et al. (2010) argumentaram sobre o uso da densidade na identificação dos tipos de plásticos, porém, salientaram que características físicas e químicas podem ser modificadas no mar, bem como a presença de organismos incrustantes. Nakashima et al. (2011) também fizeram relação com a densidade, no entanto, com a questão quantitativa do lixo encontrado, sugerindo que o tipo mais encontrado (polietileno) é devido a sua baixa densidade em relação aos outros.

Plásticos são mais que um problema estético, pois o lixo marinho coloca em risco toda a biota presente no local onde se acumulam (Gregory, 1999). A poluição causada por resíduos plásticos, os quais incluem os grânulos, é um problema complexo e agravado pelas características inerentes a estes itens, os quais uma vez no ambiente tornam-se difícil sua identificação e, conseqüentemente, dificulta a solução do problema, podendo causar prejuízos ao ambiente e aos animais, podendo levá-los à morte (Hammer et al., 2012).

Itens plásticos, quando lançados no mar, podem causar o transporte e crescimento de organismos incrustantes (Carpenter & Smith, 1972; Barnes, 2002. Minchin, 1996; Gregory, 2009; Majer et al., 2012; Farrapeira, 2011), enredamento de animais (Laist, 1997; Gregory, 2009), adsorção de poluentes químicos e possível transferência aos organismos (Takada, 2006; Derraik, 2002; Mato et al., 2001; Teuten,

2009; Endo et al., 2005; Rios et al., 2007; Karapanagioti, 2008; Ogata et al., 2009; Frias et al., 2010; Bond et al., 2011; Van et al., 2012; Ashton et al., 2010; Holmes et al., 2012) e, também, podem ser ingeridos (Thompson, 2004; Boerger et al., 2010; Davison et al., 2011; Tourinho et al., 2010; Gregory, 2009; Graham & Thompson, 2009; Colabuono et al., 2009; Barbieri, 2009; Yamashita et al., 2011; Simmonds, 2012; Schuyler et al., 2012; Miranda, 2011).

De acordo com Mato et al. (2001) e Endo et al. (2005), os níveis mais altos de PCBs (poluentes orgânicos) estavam presentes nos *pellets* mais descolorados, ou seja, mais antigos. Isso ocorre devido aos processos de fotodegradação, oxidação térmica e biodegradação (Hall, 2000; Hammer et al., 2012), tornando-se cada vez mais escuros. Em função destes processos, os grânulos plásticos apresentam, gradualmente, uma coloração amarelada a qual tende a um maior escurecimento. Este fato se deve ao aumento do índice de carbonila, medida indicadora do nível de fotoxidação ou envelhecimento do grânulo (Turner & Holmes, 2011), assim como sua persistência e longevidade no ambiente. Isto pode ser um problema, pois certos peixes e aves selecionam seus alimentos pelas cores e essa mudança da coloração dos fragmentos pode levar a confundi-los com seus alimentos (Carpenter & Smith, 1972).

Mato et al. (2001) ainda revelaram que os *pellets* de áreas industrializadas contém maiores concentrações de PCBs em relação à áreas remotas (Rios et al., 2007) e que a concentração de poluentes pode ser relacionada ao ambiente no qual foi coletado (Ogata et al., 2009). Todo esse material sofre influência das correntes marítimas e eventos de tempestades.

Ivar do Sul et al. (2009), estudaram a ocorrência de fragmentos plásticos no arquipélago de Fernando de Noronha e concluíram que a forte influência do vento e das correntes no carregamento destas partículas, faz com que alcancem áreas remotas e preservadas. Fatores oceanográficos também influenciam, pois as correntes oceânicas mantêm os resíduos sólidos em constante circulação, que são concentrados por correntes de frentes oceânicas chamadas de vórtices ou giros. Um dos maiores destes movimentos é o Giro do Atlântico Norte (Law et al., 2010).

Gregory & Andrady (2003) sugeriram que a degradação das partículas de plásticos é mais apta para ocorrer em terra do que em água, onde a exposição aos raios UV e processos de erosão mecânica são mínimos.

A presença de materiais plásticos ao longo da costa pode alterar drasticamente as propriedades físico-químicas do sedimento praia. Em um estudo recente,

testemunhos foram retirados de praias do Havaí e analisados (Carson et al., 2011). A presença de resíduos de plástico, não só aumentou a permeabilidade do sedimento, mas também reduziu a sua absorção de calor, de modo que as menores temperaturas foram registradas nos sedimentos com a presença de plástico. Tais diferenças podem afetar a biota marinha, por exemplo, baixas temperaturas pode afetar a especificação do sexo em ovos de tartaruga, e uma maior permeabilidade irá aumentar a probabilidade de dessecação em organismos sedimentares.

Estudos sugeriram que os aditivos usados na produção dos plásticos têm potencial tóxico e podem apresentar efeitos severos quando assimilados pelos organismos que os ingerem (Carpenter et al., 1972; Ryan, 1988; EPA, 1992a; Takahashi et al., 1999) e causar efeitos negativos à saúde humana (Meeker et al., 2009). Além disso, os polímeros plásticos funcionam como carreadores para alguns compostos tóxicos hidrofóbicos como DDTs, PCBs (Bifenis policlorados) e fenóis (Carpenter et al., 1972; Mato et al., 2001; Moore et al., 2002; Endo et al., 2005; Karapanagioti e Klontza, 2007; Rios et al., 2007).

As publicações pioneiras relacionadas aos *pellets* plásticos no ambiente datam da década de 1970 e referiam-se à presença destes em águas oceânicas, baías, estuários e praias (Carpenter, et. al., 1972; Kartar, et. al., 1973; Colton, et. al., 1974). Os *pellets* são encontrados em diversos locais do planeta, neste contexto podemos destacar os trabalhos no Mar de Sargasso (Carpenter e Smith, 1972), ao longo da costa sul de Nova Inglaterra (Oceano Atlântico: Carpenter et al., 1972; Law et al., 2010; Ribic et al., 2010), Inglaterra (Ashton et al., 2010; Holmes et al., 2012), no Reino Unido (Kartar et al., 1973; Morris e Hamilton, 1974) e no Mar do Caribe (Carr, 1987; Cole et al., 1990).

No início dos anos 70 foi relatada a primeira aparição dos *pellets* na costa dos EUA (EPA, 1992). Já os primeiros estudos sobre *pellets* em praias da Nova Zelândia foram conduzidos por Gregory (1977 e 1978). Os *pellets* também foram encontrados ao longo da costa do Mar Mediterrâneo (Karapanagioti e Klontza, 2007; Turnes & Holmes, 2011), em várias partes dos Estados Unidos (EPA, 1990b, 1992a, b, c; Moore et al., 2001a), no Canadá (Gregory, 1983), Japão (Kusui e Noda, 2003; Endo et al., 2005), Havaí (McDermid e McMullen, 2004) e Arábia (Khordagui e Abu-Hilal, 1994), Portugal (Frias et al., 2010), Bélgica (Claessens et al., 2011) e em áreas remotas como arquipélagos e a região da Antártica (Ivar do Sul et al., 2009 e 2011; Convey et al., 2002).

Estudos sobre *pellets* no Brasil ainda são escassos e recentes, dentre eles podemos destacar os realizados nas praias dos Estados do Rio Grande do Sul (RS) (Pianowski, 1997), Paraná (Pelanda, 2007), Pernambuco (Costa et al., 2009), Rio Grande do Norte (Ivar do Sul *et al.*, 2009) e São Paulo nas áreas de Santos, Ubatuba e Guarujá, inclusive em praias localizadas em unidades de conservação (Manzano, 2009; Turra et al., 2008; Fisner et al., 2013). Dentre eles, apenas Fisner et al (2013) teve como objetivo identificar a presença de poluentes orgânicos em *pellets*, já os demais estudos tiveram como objetivo relatar e quantificar sua presença em locais remotos, superfícies e profundidade de ambientes praias.

Considerando a importância e a quantidade de *pellets* produzidos no Brasil, as possibilidades de impactos e a falta de pesquisadores dedicados à sua caracterização e quantificação, esse estudo tem como objetivo a determinação de metais em *pellets*. Para isto, foi escolhida a região do litoral paulista por ter uma posição estratégica para a comercialização desse produto e ainda devido a observações preliminares da abundância desse resíduo ao longo de várias praias que compõem a região.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

Com base no exposto anteriormente, sobre a importância de estudos que visa o *pellet* como um potencial poluidor marinho, este trabalho tem como objetivo estudar a contribuição de metais presentes na estrutura de *pellets*.

GERAL

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a contribuição de metais presentes na superfície da estrutura de *pellets* de plásticos distribuídos em diferentes praias do litoral de São Paulo.

ESPECÍFICOS

Para atingir os objetivos principais foram necessários os seguintes objetivos específicos:

- Aplicar a metodologia, validada para sedimentos, para análise de metais em *pellets* virgens utilizando a espectrometria por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES);
- Quantificar os níveis dos elementos Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn em amostras de *pellets* de diferentes regiões do litoral de São Paulo;
- Comparar os resultados obtidos dos níveis de metais em *pellets* com outras regiões do mundo com o intuito de encontrar resultados padrões que comprovem a viabilidade do uso do método;
- Avaliar a contribuição dos *pellets* no estudo da contaminação por metais no litoral paulista e inferir sobre o aporte desses elementos no ambiente marinho.

CAPÍTULO 3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Litoral paulista

A área de estudo compreende o litoral do estado de São Paulo, localizado na região Sudeste do Brasil entre as coordenadas 23°21'54.20"S/ 44°44'21.94"O (e 25°18'30.81"S/ 48° 5'37.25"O).

O litoral de São Paulo possui 622 km de costa que são divididos em norte, sul e parte central (metropolitana), conhecida como “Baixada Santista”, que é uma área densamente urbanizada e com grande importância econômica, onde se encontra o Porto de Santos, o maior da América Latina (Harari & Gordon, 2001). A grande atividade antrópica presente nesta região, principalmente devido à presença do porto, afeta o sistema aquático ali existente (Silva et al., 2011).

A Enseada de Santos faz parte de um sistema estuarino (Tommasi, 1979), onde as água e os rios provenientes da Serra do Mar adentram o alto estuário, originando um predomínio de fluxo unidirecional que se propaga em direção à enseada e suas praias (Fukumoto, 2007).

A porção do litoral norte do Estado de São Paulo é caracterizado pela grande proximidade da Serra do Mar em relação ao oceano, refletindo em uma linha costeira extremamente recortada, formada por enseadas e baías com características de semi-confinamento (Mantelatto & Fransozo, 1999). Os afloramentos rochosos presentes nesse litoral, especificamente na região de Ubatuba, abrangem 84 km da costa brasileira, com aproximadamente 73 praias, se distinguem das praias de grandes extensões existentes no litoral sul e, poucas vezes, apresentam substrato consolidado (Costa *et al.*, 2000). Esta região também é fortemente afetada pelo aumento do turismo e urbanização, afetando seus vários compartimentos fechados.

O litoral norte do Estado de São Paulo tem sofrido influências antropogênicas crescentes com a intensificação da urbanização e das atividades turísticas (Burone & Pires-Vanin, 2006), fato que se agrava em função das características fisiográficas e hidrológicas da região de Ubatuba, que dificultam a dispersão de elementos exóticos introduzidos na coluna d'água (Burone et al., 2003).

Ambientes costeiros funcionam como barreiras químicas para a maioria dos metais, ou seja, tem o potencial de deposição de acumulação destes elementos. Dessa maneira, devido à importância destas regiões, estudos são realizados nestas áreas com o

intuito de diagnosticar e monitorar, já que órgãos públicos presentes nestes locais nem sempre são tão eficientes.

3.2. Área de amostragem

As amostras foram coletadas em 19 praias ao longo do litoral paulista, sendo separadas em regiões (Ubatuba, Caraguatatuba, São Sebastião, Baixada Santista, Juréia e Ilha Comprida) (Figura 2). Todos os pontos foram georreferenciados com auxílio do GPS (Global Position System) (Tabela 2).

Figura 2. Área de estudo com identificação das regiões amostradas. Nota: 1- Ilha do Cardoso; 2- Ilha Comprida; 3- Peruíbe; 4- Itanhaém; 5- Mongaguá; 6-Praia Grande; 7- Santos/ São Vicente; 8- Guarujá; 9- Bertioga; 10- São Sebastião; 11- Caraguatatuba; 12- Ubatuba; 13- Ilha Anchieta. Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 2. Praias amostradas e coordenadas geográficas

Região	Praias Coletadas	Coordenadas Geográficas
Ilha Comprida	1. Praia do Pereirinha- Ilha do Cardoso	25°10'38.88"S 47°57'0.17"O
	2. Boqueirão do Sul- Ilha Comprida	24°59'22.25"S/47°51'40.68"O
Jureia	3. Praia do Arpoador- Peruíbe	24°23'48.58"S/47° 0'32.90"O
	4. Praia do Guaraú- Peruíbe	24°22'49.62"S/47° 1'2.70"O
	5. Praia Ruínas- Peruíbe	24°16'28.34"S/46°56'0.56"O
	6. Praia do Sonho- Itanhaém	24°11'36.33"S/46°47'45.36"O
Baixada Santista	7. Praia Vila São Paulo- Mongaguá	24° 6'27.25"S/46°38'4.24"O
	8. Praia Guilhermina- Praia Grande	24° 1'28.49"S/46°26'48.38"O
	9. Praia do Gonzaga- Santos	23°58'18.29"S/46°20'52.30"O
	10. Praia da Enseada- Guarujá	23°59'38.94"S/46°13'28.41"O
São Sebastião	11. Praia de Itaguapé- Bertioga	23°47'24.33"S/45°59'10.73"O
	12. Praia Boraceia- São Sebastião	23°45'37.16"S/45°48'9.45"O
	13. Praia Santiago- São Sebastião	23°48'33.78"S/45°32'37.85"O
Caraguatatuba	14. Praia Massaguaçu- Caraguatatuba	23°36'8.06"S/23°36'8.06"S
	15. Praia Tabatinga- Caraguatatuba	23°34'38.49"S/45°16'41.07"O
Ubatuba	16. Praia Sete Fontes- Ubatuba	23°31'11.77"S/45° 6'51.04"O
	17. Ilha Anchieta- Ubatuba	23°32'20.34"S/45° 4'0.02"O
	18. Praia Grande- Ubatuba	23°25'27.97"S/45° 3'49.76"O
	19. Praia da Fazenda- Ubatuba	23°21'38.65"S/44°51'0.49"O

CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Considerações Iniciais

Para atender os objetivos propostos os *pellets* foram analisados como sedimento, ou seja, possuem a capacidade de adsorção e desorção de metais e outros elementos/compostos químicos em sua superfície, sendo, dessa maneira, uma potencial fonte de contaminação para o ambiente marinho. Dessa forma, para o estudo da concentração de metais em *pellets* foi realizado o procedimento de digestão parcial (USEPA 3050B, 1996).

Apesar da difícil dissolução da amostra, que mesmo atacada com ácidos fortes permanece inalterada, este método foi usado com base nos estudos de Ashton (2010) e Holmes (2012), que também utilizaram tal procedimento.

4.2. Análise experimental

Serão descritos a seguir os procedimentos de digestão parcial das amostras para determinação da concentração de metais (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn) por meio da técnica de ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado).

4.2.1. Reagente e equipamentos

Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico P.A. A seguir, encontram-se listados os reagentes e equipamentos utilizados nas análises para determinação das concentrações parciais dos metais citados acima.

Materiais utilizados: digestão parcial

- HNO₃ 1:1;
- HNO₃ concentrado;
- H₂O₂ 30%;
- HCl concentrado;
- H₂O Mili- Q;
- Chapa aquecedora.

ICP-OES

A Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é uma das técnicas utilizadas para determinação da concentração de metais em amostras líquidas (Skoog et al., 1998). O equipamento utilizado foi um ICP-OES da marca Varian (atual Agilent, modelo 710ES).

O ICP-OES permite, com rapidez e eficiência, a análise em torno de setenta diferentes elementos químicos; além da sensibilidade adequada para a maioria dos metais comumente determinados (Dymott, 1995). Nesta técnica, o líquido (amostra) é transportado para a tocha por uma corrente de argônio, a uma temperatura de aproximadamente 10000 K, onde os metais são excitados e emitem suas radiações características. Os dispositivos mais utilizados para injeção da amostra são os nebulizadores. O comprimento de onda da radiação é utilizado para identificar o elemento e a intensidade do pico para determinar as concentrações dos mesmos. A detectabilidade, sensibilidade e faixa de concentração linear e ótima dos elementos variam com o comprimento de onda, espectrômetro, matriz e condições operacionais. A faixa de concentração medida no ICP-OES vai geralmente de $\mu\text{g/L}$ a mg/L .

A verificação do desempenho do ICP-OES, realizada antes do início das análises dá-se por meio da obtenção da calibração usando soluções de elementos padrões. A curva analítica foi obtida a partir de cinco pontos, sendo que o coeficiente de correlação obtido deve ser superior a 0,997.

4.2.2. Método digestão parcial (EPA 3050B)

Para cada procedimento são utilizados 2g de amostra, incluindo os materiais de referência. Neste método são utilizados 10 mL de HNO_3 (1:1) acrescentando-se, após aquecimento em chapa por 10 min., mais 5mL de HNO_3 concentrado para posteriormente ser aquecido por mais 30 min. Nesta etapa, se houver formação de fumos marrons, deve-se adicionar mais 5mL de HNO_3 , caso contrário, a etapa segue totalizando 120 min. de aquecimento. São acrescentados 2 mL de água destilada juntamente com H_2O_2 30%. As amostras são aquecidas novamente por um período de 120 min., sendo adicionados 10 mL de H_2O_2 com a finalidade de oxidar a matéria orgânica. Por fim, acrescentar-se 10 mL de HCl para auxiliar na solubilização dos metais e, após o resfriamento do material, este é filtrado e armazenado (USEPA, 2007).

4.3. Aplicação em *pellets* virgens

O método foi aplicado em amostras de *pellets* virgens fornecidas pela Braskem, sendo estas: polipropileno (CP_191XP), polietileno de alta densidade (GM_9450F) e coloridos, azul (GM_5010T2) e preto (GM_100BK), ambos de polietileno. Os metais foram quantificados por meio da técnica de ICP-OES, procedimento descrito em SW-846 US EPA 6010c (USEPA, 2007). Para tanto, os *pellets* foram submetidos a uma digestão ácida (USEPA3050B, 1996), para a qual foram utilizados 2g de amostra, com 5 réplicas de cada, incluindo também duas réplicas do material de referência certificado para sedimento (SS-1, Certified Reference Standard, EnviroMAT Contaminated Soil). Todas as etapas seguiram os mesmos procedimentos descritos acima, porém, após a etapa de acréscimo de 2 mL água destilada e 3 mL de H_2O_2 , seguiu-se um novo ciclo de aquecimento (60 minutos) com subsequente adição de 10 mL de H_2O_2 , visando à oxidação da matéria orgânica. Devido à característica inerte do material, o período de aquecimento da última etapa foi adaptado, sendo necessário apenas 60 minutos para oxidação total. Por fim, à mistura foi acrescentado 10 mL de HCl para auxiliar na solubilização dos metais e, após o resfriamento do material, este foi filtrado (filtro de porosidade 7,5 micras) e armazenado em tubos do tipo “falcon”. Após digestão as amostras foram diluídas para um volume final de 40 mL com água Mili- Q.

A avaliação do branco de reagentes durante todo o processo analítico é imprescindível para a aquisição de dados confiáveis. Ele é feito para se ter certeza que nenhum reagente utilizado continha alguma concentração dos elementos de interesse analisados. Dessa maneira, para este procedimento foi realizado o branco de reagentes para cada amostra, sendo seu valor subtraído da concentração encontrada em todas as amostras, resultando em uma concentração final.

4.4. Limites de detecção e quantificação

Os limites de quantificação (LQM) para as amostras estão baseados nos limites de detecção do método (LDM). Eles são, no mínimo, de três a cinco vezes superiores aos limites de detecção do método. O limite de quantificação é determinado a partir da análise de sete replicatas da matriz de interesse, com concentração de 3 a 5 vezes o limite de detecção estimado. O desvio-padrão das sete medidas é multiplicado pelo valor de t-Student para um nível de confiança de 99%. Neste estudo, o LQM foi

determinado considerando-se cinco vezes o LDM e o fator de diluição do método (Tabela 3).

Tabela 3. Limite de Detecção e Quantificação do Método (LDM e LQM) para o método estabelecido

	mg kg^{-1}	
	LDM	LQM
Al	0,13	0,65
Cr	0,04	0,20
Cu	0,03	0,14
Fe	0,10	0,48
Mn	0,54	2,72
Sn	0,22	1,12
Ti	0,31	1,53
Zn	0,17	0,87

O LQM é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento, enquanto o LDM é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão (INMETRO, 2007).

4.5. Aplicação em *pellets* amostrados

4.5.1. Amostragem

A etapa de campo ocorreu durante o ano de 2012. Os *pellets* foram coletados de forma aleatória nas regiões de berma, pós-praia e linha de deixa. Aproximadamente 300 *pellets* eram coletados e armazenados em sacos plásticos de polietileno. Cada amostra foi lavada com água do mar, secas sem auxílio (temperatura ambiente) e acondicionadas em placas de petri devidamente vedadas e etiquetadas (Figura 3).

Figura 3. *Pellets* coletados ao longo do litoral paulista. Fonte: elaborada pelo autor.

4.5.2. Análise química dos elementos de interesse

Após aplicação da metodologia da análise em *pellets* virgens os elementos foram escolhidos com base em outros trabalhos já realizados (ver Ashton et al. 2010; Holmes et al., 2012) (Tabela 4).

Tabela 4. Comparação das amostragens e metodologias usadas em estudos semelhantes

	Estudo Atual	Ashton et al., 2010	Holmes et al., 2012
Material	300 <i>pellets</i> /praia, em um total de 19 praias, sendo 3 amostras de 100 <i>pellets</i> .	100 <i>pellets</i> / praia, em um total de quatro praias.	100 <i>pellets</i> / praia, em um total de quatro praias.
Metodologia	Digestão parcial/ ICP-OES.	Digestão parcial/ ICP-OES.	Digestão parcial/ ICP- OES e ICP-MS.
	Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn.	Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Pb e Zn.	ICP- OES: Al, Fe e Mn; ICP- MS: Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb e Zn.

4.6. Análise Estatística

Uma Análise de Variância visa, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Dessa forma, permitem que vários grupos sejam comparados a um só tempo, esses fatores podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente deverá necessariamente ser contínua (Zar, 1999).

Para melhor compreensão do comportamento dos metais analisados, foi realizada uma análise de variância de dois fatores (ANOVA), para tanto, foram utilizadas as ferramentas de trabalho do programa Statistica 12.0. As diferenças entre as concentrações encontradas dos *pellets* coletados em relação às diferentes praias e elementos metálicos foram testadas através da ANOVA, seguida do teste de Tukey. O teste de Tukey é um teste de comparação de médias e atua como complemento para testes de análise de variância. Ele é usado para testar toda e qualquer diferença entre médias de tratamento.

Anteriormente às análises os dados foram transformados ($\ln + 1$) devido à quebra das premissas de normalidade e homocedasticidade (Zar, 1999). Todas as análises estatísticas foram realizadas ao nível de significância de 5%. As amostras, cujo número de réplicas obteve valores não detectados, foram substituídas pela média. Para as análises estatísticas foram usadas a amostra de PEAD virgem como controle, pois esta resina está entre as mais produzidas junto com outras derivadas do polietileno (PE) (Informação obtida via Braskem, maior produtora de resinas plásticas do Brasil).

Métodos de análises multivariadas tem sido cada vez mais usadas devido a grande quantidade de informações que podem ser comparadas graficamente, o que pode ser visto com dificuldade usando apenas tabelas e análises estatísticas (Bingöl et al., 2013). Análises de agrupamento consistem em reconhecer em uma amostra graus de similaridades entre seus componentes com o objetivo de reuní-los em um mesmo conjunto. Sendo assim, foi feita, com auxílio das ferramentas de trabalho do programa Statistica 12, uma análise de agrupamento (*cluster*) com o emprego do método hierárquico de agrupamento de Ward, utilizando os dados padronizados, para as variáveis: metais e praias.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

5.1. Utilização de uma metodologia para análise de *pellets* virgens por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES)

5.1.1. Análise do material de referência

Com o objetivo de controlar a qualidade dos dados analíticos, apresentam-se os resultados obtidos na determinação dos elementos de interesse no material de referência (SS-1, Certified Reference Standard, EnviroMAT Contaminated Soil). Para isso, foram calculados os intervalos de confiança para cada elemento com o auxílio de ferramentas do Excel. Os dados *outliers* das amostras de *pellets* virgens foram removidos de acordo com o teste de Grubbs (<http://www.graphpad.com/quickcalcs/Grubbs1.cfm>).

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos, média e intervalo de confiança e os resultados provenientes do material certificado de referência, SS-1. Ashton et al. (2010) e Holmes et al. (2012) também utilizaram materiais certificados de referência para sedimento, no entanto, é válido dizer que as matrizes destes materiais são diferentes do material de estudo, sendo estas de origem polimérica.

Todos os resultados estão dentro dos intervalos apresentados: intervalo de confiança calculado, intervalo de confiança fornecido pelo material de referência e o intervalo de tolerância, também fornecido pelo material de referência. Apesar da precisão e controle do processo terem apresentado resultados satisfatórios, as concentrações dos elementos Cr e Ti não estão dentro do intervalo de confiança estabelecido pelo material de referência utilizado (MR).

Tabela 5. Valores obtidos, média e intervalo de confiança (Excel) e valores derivados do material de referência (MR) para sedimento, SS-1

	Valores obtidos		Valores do material de referência SS-1		
	Média	Intervalo de Confiança (95%)	Média	Intervalo de Confiança (MR) (95%)	Intervalo de Tolerância (MR) (95%)
Al	7302	6526- 8078	9518	8417 - 10619	3276 - 15760
Cr	33	29 - 37	64	55 -73	13 - 115
Cu	663	568 - 757	690	657 - 723	503 - 877
Fe	20148	17087- 23209	20406	19037 - 21775	12645 - 28167
Mn	440	369 - 509	425	406- 444	317 - 533
Sn	3	2- 4	4	—	-
Ti	163	155 - 170	248	186 - 310	-
Zn	6687	4744 - 8629	6775	6467 - 7083	5066 - 8484

Nota: MR = material de referência.

5.1.2. *Pellets* virgens

Para os *pellets* virgens foram analisados os seguintes elementos: Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn. Os resultados obtidos para Cu e Ti em todas as amostras analisadas ficaram abaixo do LQM (Tabela 6). Para análise dos resultados, foram considerados apenas os teores com valores superiores ao LQM de cada elemento, indicados anteriormente na Tabela 3.

O resultado mostra que os *pellets* virgens são resinas puras, porém há concentrações de alguns elementos que pode ser derivados de aditivos ou cargas utilizados durante o processo.

Tabela 6. Valores das concentrações (mg kg⁻¹) encontradas em *pellets* virgens

Tipos de Resinas	Nº réplicas	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Sn	Ti	Zn
PPr	1	4,74	0,36	<LQM	2,33	<LQM	3,50	<LQM	<LQM
	2	4,55	0,39	<LQM	2,32	<LQM	3,50	<LQM	<LQM
	3	4,85	0,38	<LQM	2,27	<LQM	3,67	<LQM	<LQM
PA	1	7,64	0,44	<LQM	3,10	<LQM	4,07	<LQM	2,73
	2	7,07	0,43	<LQM	3,82	<LQM	4,31	<LQM	<LQM
	3	7,53	0,45	<LQM	3,11	<LQM	5,31	<LQM	2,45
PP	1	5,54	0,53	<LQM	8,48	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
	2	6,18	0,48	<LQM	6,28	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
	3	5,50	0,48	<LQM	8,15	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PEAD	1	17,67	0,34	<LQM	5,76	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
	2	14,09	0,34	<LQM	3,57	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
	3	16,33	0,34	<LQM	2,93	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

Notas: PPr: polietileno de coloração preta; PA: polietileno de coloração azul; PP: polipropileno; PEAD: polietileno de alta densidade; LQM: limite de quantificação do método.

5.2. Níveis dos elementos de interesse (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Ti e Zn) em amostras coletadas em diferentes regiões do litoral de São Paulo.

A partir da utilização da metodologia desenvolvida e com os resultados obtidos para os materiais certificados de referências, o mesmo processo analítico foi aplicado em *pellets* virgens para, posteriormente, também ser aplicado em *pellets* coletados em diferentes praias ao longo do litoral paulista.

As Figuras 4 e 5 correspondem aos gráficos das concentrações de Al e Fe, respectivamente, estes elementos alcançaram as maiores concentrações entre os metais analisados. As demais Figuras, 6, 7, 8 e 9, correspondem aos gráficos dos elementos Cu, Mn, Ti e Zn, respectivamente. Os elementos Cr e Sn tiveram suas concentrações abaixo dos limites de quantificação do método. Os gráficos citados apresentam valores dos

desvios padrões de cada praia para cada elemento, àqueles que não são se encontram representados pelas barras possuem seu valor igual à zero.

As concentrações de Al (Figura 4) apresentaram concentrações semelhantes para as praias: Sonho, Vila SP e Guilhermina, que estão localizadas na mesma região. As praias Guaraú, Gonzaga, Tabatinga e Fazenda também apresentaram comportamento semelhante em relação à concentração, porém, apresentam desvios-padrões distintos.

Figura 4. Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Al. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.

O elemento Fe (Figura 5), representante das maiores concentrações obtidas, alcançou valores acima de 100 mg kg^{-1} nas praias: Arpoador, Guaraú, Ruínas, Vila SP, Guilhermina, Gonzaga, Itaguapé, Massaguaçu e Fazenda. A praia de Itaguapé representa o maior pico do gráfico, com o valor mais distinto de $391,56 \text{ mg kg}^{-1}$ e que apresentou o maior gradiente.

Figura 5. Valor médio das concentrações (mg kg⁻¹) do Fe. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.

As maiores concentrações de Cu (Figura 6) ocorreram nas praias: Vila SP, Boraceia e Sete Fontes, superando a maior concentração registrada em estudos realizados por Holmes et al. (2012).

Figura 6. Valor médio das concentrações (mg kg⁻¹) do Cu. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.

As concentrações de Mn (Figura 7) indicam valores semelhantes à máxima concentração encontrada em Holmes et al., 2012. Tal elemento foi encontrado ausente nas praias: Arpoador, Ruínas, Sonho, Santiago, Massaguaçu, Tabatinga, Sete Fontes e Ilha Anchieta.

Figura 7. Valor médio das concentrações (mg kg⁻¹) do Mn. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.

As concentrações de Cu são semelhantes às do elemento Ti (Figura 8), com valores abaixo de 4 mg kg⁻¹. Porém, o elemento Ti está presente na maioria das amostras, exceto em Boracéia, Santiago e Ilha Anchieta.

Figura 8. Valor médio das concentrações (mg kg⁻¹) do Ti. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.

O elemento Zn (Figura 9) apresenta baixas concentrações, sendo inexistente na maioria das praias analisadas do litoral sul. Porém, as concentrações aumentam no litoral norte, chegando a valores máximos na praia de Massaguaçu, caracterizando o grande desvio- padrão.

Figura 9. Valor médio das concentrações (mg kg^{-1}) do Zn. As barras são referentes aos valores dos desvios-padrões.

CAPÍTULO 6. DISCUSSÃO

6.1. Uso da metodologia de digestão parcial para análise de *pellets* virgens por ICP-OES

Os resultados mostraram que o método utilizado foi preciso (ver Tabela 6). No entanto, é válido ressaltar a importância de se usar os valores de referência com cautela, uma vez que não foram propostas especificamente para matrizes poliméricas.

Para a técnica de digestão, a literatura descreve trabalhos desenvolvidos com a finalidade de aperfeiçoar a dissolução completa das amostras, buscando métodos confiáveis, rápidos e de baixo custo, como o método de digestão assistida em forno de micro-ondas para amostras de polímeros, em que os elementos foram determinados por ICP-OES, proposto por Besecker et al (1998) *apud* Cadore et al., (2008).

Várias técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas na determinação de constituintes inorgânicos em amostras poliméricas. Estas técnicas podem ser classificadas em dois grupos: 1) espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS); e 2) fluorescência de raios-X (XRF) e análise por ativação de nêutrons (NAA). Neste trabalho foi usada a técnica de ICP-OES.

Ashton et al. (2010) e Holmes et al. (2012) também utilizaram da mesma técnica, ICP-OES, tais estudos embasaram este trabalho na escolha do método e amostragem usados. Outros estudos sobre a determinação de elementos metálicos em plásticos foram feitos, sendo a maior contribuição no setor alimentício (Zenebon et al., 2004; Takahashi et al., 2008 e 1999; Nomura et al., 2000).

No entanto, tais estudos utilizaram técnicas diferentes para análise da concentração de metais em polímeros: Nomura et al.(2000) utilizaram a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), este estudo tem o diferencial da utilização do material de referência certificado para polietileno, destinado à processos de digestão total (Instituto de Materiais de Referência e Medidas, localizado na Bélgica); Takahashi et al. (1999 e 2008) utilizaram digestão assistida por micro-ondas e a técnica de fluorescência de raios-X (XRF) para quantificação das concentrações de metais.

A presença de metais em *pellets* virgens pode ser explicada pela contaminação durante o processo de manufatura do mesmo. Hoffman et al. (1991) concluíram que a contaminação pelo elemento Fe em *pellets* virgens pode ser oriunda do processo de manufatura das resinas plásticas, uma vez que eventuais desgastes podem ser observados na superfície dos equipamentos de processamento, sendo, dessa maneira, a presença do Fe proveniente desse desgaste.

6.2. Análise estatística dos resultados encontrados

Para avaliar e entender a contribuição dos *pellets* na contaminação por metais realizou-se uma análise de variância de dois fatores, concentração de metais e praias, com o objetivo de compreender o comportamento de ambos em relação à concentração encontrada em cada amostra de *pellet* coletada. A análise de variância mostrou que há diferenças significativas entre as concentrações de metais e praias e entre as concentrações dentro os metais e que há uma diferença na interação entre estas variáveis ($p < 0,05$) (Tabela 7).

Tabela 7. Resultados da ANOVA para concentrações (mg kg^{-1}) em *pellets* (dados transformados $\ln+1$) para metais e praias

	gl	MQ	F	p
Praias	19	1,216	2,40	0,0001
Metais	5	133,818	1364,07	0,0001
Praias*Metais	95	0,444	4,52	0,0001

Os resultados para as comparações das diferenças entre metais são apresentados na Figura 10 (teste de Tukey). O gráfico mostra que as concentrações de todos os metais diferem entre si, exceto Ti e Zn.

Figura 10. Valores médios das concentrações de metais. O resultado do teste de Tukey está indicado por letras; letras idênticas representam diferenças não significativas ($p > 0,05$).

As concentrações dos metais são quase sempre maiores em amostras de sedimento do que em *pellets*, isso ocorre, pois os componentes dos sedimentos, principalmente grãos de fração fina, têm maiores áreas de superfície e porosidade, facilitando a acomodação de metais, além disso, minérios metálicos são componentes intrínsecos das partículas de sedimento (Holmes et al., 2012). No entanto, Ashton et al. (2010) relataram que, para alguns metais, as concentrações encontradas em *pellets* estão dentro de uma ordem de grandeza das concentrações nos sedimentos, e no caso de Pb em algumas amostras, a concentração nos *pellets* que excedeu àquelas encontradas em sedimentos.

Transporte de metal com partículas de plásticos permite que os metais sejam transportados distâncias consideráveis, enquanto flutuam. A associação de metais traço com plásticos também tem implicações para a transferência destes contaminantes na cadeia alimentar. Os elementos considerados poluentes, ou seja, aqueles elementos que de alguma forma entram na cadeia alimentar, na qual o homem é o consumidor final, e que poderão existir em níveis considerados tóxicos são: Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Ni e Zn. Assim, invertebrados, peixes, aves e mamíferos que os confundem com alimentos têm o potencial de mobilizar metais, em seus sistemas digestivos ricos em

enzimas ácidas (Teuten et al., 2009). Sendo assim, os metais podem ser tanto bioacumulado ou liberado de volta para a água do mar de uma forma mais solúvel e biologicamente disponível.

As concentrações de metais podem variar de acordo com a localização da amostragem. Os resultados sugerem um aumento dos níveis de metais em praias localizadas em regiões urbanizadas, como a região da Baixada Santista (ver Capítulo 5). Holmes et al. (2012) e Claessens et al. (2011) também obtiveram resultados semelhantes, em que a concentração aumenta com a proximidade de fontes antropogênicas, principalmente, regiões portuárias, onde há ocorrência de manejo de substâncias potencialmente poluidoras.

A Figura 11 revela a interação dos elementos analisados entre si e a interação destes elementos em relação às praias coletadas (total de 19 praias + controle PE). Todas as praias diferem da amostra 1 (controle PE).

Figura 11. Valores médios das concentrações de cada elemento presente em *pellets* coletados ao longo do litoral paulista. Notas: 1- Controle PE; 2- Ilha do Cardoso; 3- Ilha Comprida; 4- Arpoador; 5- Guaratã; 6- Ruínas; 7- Sonho; 8- Vila SP; 9- Guilhermina; 10- Gonzaga; 11- Enseada; 12- Itaguapé; 13- Boraceia; 14- Santiago; 15- Massaguaçu; 16- Tabatinga; 17- Sete Fontes; 18- Ilha Anchieta; 19- Praia Grande; 20- Fazenda.

As concentrações de Cu são semelhantes em todas as amostras, exceto para a amostra 8 (Vila SP), que indica uma pequena elevação, porém não há diferença

significativa entre elas ($p > 0,05$). As concentrações de Ti são semelhantes em todas as amostras, exceto para a amostra 1 (controle PE) (Figura 11).

A Figura 11 indica a comparação das concentrações nos diferentes locais amostrados e a concentração do controle (PE virgem). Tal gráfico também indica uma alta concentração de Al e Fe, no entanto, na amostra controle, é o único caso em que o Al indica a maior concentração em relação ao Fe ($p < 0,05$). De acordo com Saron et al. (2006) *apud* Cadore et al. (2008), o Al pode estar presentes em alguns aditivos como: compostos a base de silicatos (sílica 34-43%, alumínio 20-28%, enxofre 10-16% e óxido de enxofre 12-20%) e compostos a base de cobalto e alumínio ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Também pode ser encontrado, normalmente, como retardante de chama, do material multi-camada (Marco- Aurélio de Paoli, comunicação oral).

O gráfico também indica que as concentrações de Ti em todas as amostras são semelhantes, sendo a amostra controle diferente ($p < 0,05$). Isto revela um fato contraditório, visto que as amostras controles recebem grande carga deste elemento na forma de, TiO_2 , que confere a coloração branca. Dessa maneira, seria possível que o elemento Ti estivesse sendo removido do *pellet*, para o ambiente marinho. No entanto, essa observação não é válida para os *pellets* virgens analisados neste estudo, o qual este elemento Ti encontra-se abaixo do LQM (Tabela 6).

Para as análises de agrupamento não foram usadas às amostras referentes ao controle, pois tal análise foi feita com o objetivo de agrupar os metais e praias com características semelhantes, a fim de obter um padrão de distribuição e concentração dos metais em cada praia. A Figura 12 indica o agrupamento das praias, o grupo A é composto por praias localizadas no extremo sul, como a Ilha do Cardoso e Arpoador, em direção ao norte, onde se localizam as praias de Itaguapé e Massaguaçu, passando pela baixada santista, com as praias agrupadas: Ruínas, Sonho, Vila SP e Guilhermina. Dentro do grupo B, pode-se observar a formação de pequenos grupos, neste grupo há predominância de praias que estão localizadas na baixada santista (Guaraú, Gonzaga e Enseada) em direção ao litoral norte (Praia Grande, Sete Fontes, Boraceia, Santiago, Fazenda, Tabatinga e Ilha Anchieta). Apenas a praia de Ilha Comprida que não confere com o padrão, pois se localiza no extremo sul do litoral paulista.

Figura 12. Dendrograma das praias amostradas e do controle com Ward Linkage e Distância Euclidiana.

Estes pequenos agrupamentos representam os locais com maior similaridade em termos de concentrações de metais. De forma que o agrupamento A corresponde aos locais com maior concentração:

- a1 corresponde à Ilha do Cardoso, que aparece isolada das demais praias por não apresentar concentrações tão altas de todos os elementos, sendo a exceção do grupo apresentado;
- a2 corresponde às praias de Arpoador, Itaguapé e Massaguaçu;
- a3 corresponde às praias Ruínas, Sonho, Vila SP e Guilhermina, tais praias estão localizadas em regiões de grandes centros urbanos, sendo uma região com intensa atividade antrópica e fortemente urbanizada, fator esse vinculado ao aparecimento dos *pellets*, o que evidencia que a origem destes materiais pode ser de fontes locais (Ryan e Swanepoel, 1995).

O agrupamento B contempla dois tipos de ambientes:

- b1 corresponde às praias de Ilha Comprida, Praia Grande e Sete Fontes. O agrupamento se deve a localização destas praias, pois se tratam de regiões de mar aberto, sendo as baías, locais mais propensos às concentrações de metais, pois atuam como barreiras geoquímicas;

- b2 corresponde às praias de Guaraú, Gonzaga e Enseada, tais praias estão localizadas em grandes centros urbanos. Este grupo está fortemente associado ao grupo a3, por se tratarem da mesma região, a Baixada Santista;
- b3 corresponde às praias de Boraceia, Fazenda e Santiago. Tais praias estão agrupadas por apresentarem as menores concentrações encontradas;
- b4 corresponde às praias de Tabatinga e Ilha Anchieta, que também se agruparam por conter baixas concentrações de todos os elementos de interesse. Este grupo está associado ao grupo acima, b3, justificando as proximidades de ambos no gráfico.

6.3. Comparação entre os estudos realizados sobre níveis de metais em *pellets*

Para compreensão da contribuição dos *pellets* como um vetor de contaminação para metais, foi feita uma comparação entre o presente e estudo e os autores que abordaram o mesmo tema, Ashton et al.(2010) e Holmes et al.(2012), realizados em praias na Inglaterra. As comparações foram feitas para os seguintes elementos: Al, Cu, Fe, Mn e Zn, que foram selecionados por serem os únicos, em comum, presentes nos estudos referidos acima.

A Figura 13 mostra a comparação feita entre as concentrações do elemento Al. Os maiores valores encontrados, 55,8 mg kg⁻¹ e 49,79 mg kg⁻¹, são da região de, Saltran (Inglaterra) em duas datas distintas, 2012 e 2010, respectivamente. Para o presente estudo as maiores concentrações encontradas são para as praias Guaraú e Gonzaga, com o valores 45,27 mg kg⁻¹ e 44,63 mg kg⁻¹, respectivamente.

Figura 13. Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Al para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis).

As maiores concentrações de Fe (Figura 14) foram encontradas no presente estudo, chegando ao valor de $227,78 \text{ mg kg}^{-1}$ na praia de Itaguapé, representada pelo maior pico do gráfico. As praias Guaraú e Gonzaga também obtiveram altas concentrações para este elemento, $149,54 \text{ mg kg}^{-1}$ e $147,90 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Figura 14. Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Fe para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis).

Os elementos Cu e Mn mantiveram suas concentrações baixas e semelhantes às encontradas nos outros estudos. Com exceção do local Saltran-Inglaterra, estudo de 2012, onde o elemento Mn obteve o valor de $20,5 \text{ mg kg}^{-1}$, cerca de duas vezes maior que a máxima concentração para o presente estudo de $8,68 \text{ mg kg}^{-1}$ na praia da Enseada

(Figura 16). As concentrações máximas de Cu para ambos os estudos, Holmes et al. (2012) e o presente estudo, são semelhantes, sendo $1,32 \text{ mg kg}^{-1}$ para o local Sharrow Point-Inglaterra e $1,26 \text{ mg kg}^{-1}$ para a praia de Vila SP (Figura 15).

Figura 15. Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Cu para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis).

Figura 16. Valores médios das concentrações (mg kg^{-1}) de Mn para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis).

O gráfico das concentrações de Zn (Figura 17) indica valores com baixa oscilação entre os estudos, exceto a partir da praia de Massaguaçu, região localizada no litoral norte do estado de São Paulo. Nesta região há o predomínio dos maiores valores,

11,02 mg kg⁻¹ na praia da Fazenda e 7,56 mg kg⁻¹ na praia de Massaguaçu, intercalando com valores mais baixos, 4,48 mg kg⁻¹, 3,06 mg kg⁻¹, 2,59 mg kg⁻¹ e abaixo do LQM nas praias de Tabatinga, Sete Fontes, Ilha Anchieta e Praia Grande, respectivamente. A mobilidade do zinco é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixo em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são o pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica (Reimann & Caritat, 1998).

Figura 17. Valores médios das concentrações (mg kg⁻¹) de Zn para comparação entre os estudos: Ashton et al., 2010, Holmes et al., 2010 (barras vermelhas) e o presente estudo (barras azuis).

As Figuras acima indicam os gráficos com os valores obtidos e os valores dos demais autores (Ashton et al., 2010 e Holmes et al., 2012). Tais resultados indicam uma semelhança entre todos os estudos, devido à proximidade dos valores, exceto para o elemento Zn (Figura 17), que há valores mais evidentes no presente estudo.

Gouin et al. (2011) mantém a hipótese de que o aumento do volume de plásticos acarretará, por consequência, no aumento da concentração de alguns metais e outros poluentes no ambiente. Por outro lado, Ashton et al. (2010), afirmaram que a importância de *pellets* como reservatórios para metais é relativamente baixa em praias e estuários, mesmo aqueles que contêm as maiores densidades de plásticos. No entanto, dado o seu tamanho e flutuabilidade, podem servir como um meio de transporte para metais e outros contaminantes até as águas superficiais, onde a sua importância em relação à suspensão é muito maior (Moore et al., 2002).

Os resultados deste estudo também levanta a possibilidade de que microplásticos podem acumular metais e transportá-los ao ambiente marinho e podem servir como indicadores de contaminação por metais. Por outro lado, é também concebível que o teor metálico de metais adsorvidos e precipitados pode servir como marcadores para a idade e de origem de plásticos no meio marinho. Claramente, são necessárias novas investigações sobre os mecanismos e cinética de interações plástico-metal e os efeitos de diferentes variáveis ambientais sobre esses processos.

6.4. Contaminação por *pellets* em regiões praias

Mundialmente, 48% das resinas produzidas são de polietileno (PE) e polipropileno (PP), tais resinas possuem a densidade menor que a densidade da água do mar, ou seja, flutuam (Plastic Europe, 2008 e Andrady, 2011). Tal característica permite que, primeiramente, tais grânulos se acumulem na camada superficial do sedimento, facilitando o processo de amostragem utilizado (Ashton et al., 2010 e Karapanagioti et al., 2011). Embora os grânulos estejam presentes a profundidades variáveis em algumas praias (Danilo Balthazar, dados não publicados), apenas aqueles visíveis na superfície da areia foram coletados. A maioria dos estudos quantitativos de resíduos sólidos em praias tende a levar em consideração àqueles encontrados na superfície da areia (Gregory, 1977; Wilber, 1987; Pianowski, 1997; Karapanagioti e Klontza, 2007).

Porém, nenhum trabalho até o momento realizou a coleta de réplicas para análise, sendo a comparação com outros trabalhos semelhantes feita na metodologia (Tabela 4). A maior quantidade de *pellets* foi coletada no pós- praia, onde ocorre a ação das ondas durante as tempestades (Turner & Holmes, 2011). Segundo Browne et al (2010), a deposição de *pellets* sofre influência do vento favorecendo a distribuição na região de pós-praia e zonas de bermas.

Os resultados mostraram que os *pellets* analisados provenientes das praias contém uma concentração de metais muito superior àquelas encontradas em *pellets* virgens, sendo estas, muitas vezes, abaixo do limite de quantificação do método (LQM). Holmes et al. (2012) também observaram que a concentração de metais em *pellets* virgens foi muito inferior àqueles coletados em praias.

O ambiente costeiro arenoso atua como um receptor de energia do ambiente marinho, dessa maneira, há a constante remobilização do sedimento, fazendo com que os grânulos plásticos sejam enterrados e desenterrados constantemente. Fissuras e

ranhuras podem aumentar a capacidade de adsorção de poluentes (Endo et al., 2005 e Ogata et al., 2009).

Tais fissuras tendem a ocorrer com maior frequência no ambiente arenoso, devido ao processo de enterramento e desenterramento citado acima. Fotopoulou & Karapanagioti (2012) afirmaram que há diferença na superfície dos *pellets* virgens em comparação aos erodidos, ou seja, àqueles encontrados em praias, sendo estes com superfície áspera e desigual. Esta desigualdade na superfície pode explicar a afinidade destes grânulos encontrados no ambiente marinho por diferentes microrganismos (Barnes, 2002) e sua tendência de incrustação (“*biofouling*”) (Muthukumar et al., 2011). Fotopoulou & Karapanagioti (2012) também afirmaram que *pellets* erodidos de PE apresentam alterações na superfície que podem aumentar sua área, logo, aumentando a área de absorção de poluentes, como os metais.

Esta hipótese está embasada em resultados obtidos a partir de uma série de estudos. Segundo Wilber (1987), a superfície erodida ou grau de incrustação dos *pellets* devido a processos de intemperismo pode ser um indício do tempo de exposição deles ao ambiente marinho. Mais de 80% dos *pellets* coletados em seu estudo apresentaram evidências de exposição prolongada na superfície marinha. Os níveis de erosão dos *pellets* podem ser relacionados com o grau de exposição à água do mar, sol e vento (Karapanagioti e Klontza, 2007). Esse fato concorda com o tempo de permanência do *pellet* no ambiente aquático antes de ser depositado na praia (Shiber, 1982).

De acordo com Fotopoulou & Karapanagioti (2012) a interação dos *pellets* com compostos metálicos pode ocorrer devido ao tempo de permanência dos grãos no ambiente marinho, pois o pH da água do mar (aproximadamente 8) tem a característica de alterar a superfície de *pellets*, principalmente as resinas de PE. Esta propriedade faz com que os *pellets* erodidos de PE sejam menos favoráveis para concentrar compostos hidrofóbicos, porém mais suscetíveis às interações com compostos com propriedades polares, tais como pigmentos, surfactantes e metais. Deve-se atentar ainda para o fato de que polímeros do tipo PE podem concentrar até duas vezes mais esses poluentes em relação ao PP (Karapanagioti e Klontza, 2007) e as resinas mais encontradas são PE, devido sua maior produção (Andrady, 2011).

Ashton et al. (2010) obtiveram resultados, mediante experimentos de suspensão, que indicam claramente a propensão dos *pellets* em acumular metais diretamente a partir da coluna de água ou na camada superficial. Possíveis mecanismos de captação de metais incluem adsorção de cátions ou complexos com sítios de carga ou

regiões neutras da superfície do plástico, um efeito que é frequentemente observado durante a armazenagem ou processamento de amostras de água (Giusti et al., 1994, Fischer et al., 2007; Cobelo-Garcia et al., 2007), e co-precipitação ou adsorção com hidróxidos de Fe e Mn.

Turner & Holmes (2011) observaram que os metais podem ser agregados por *pellets* suspensos em água do mar (por precipitação ou adsorção, por exemplo), mas sugeriram que este processo é relativamente rápido e que o aumento do período de exposição resulta em alterações da composição e estrutura do *pellet*, reduzindo, dessa forma a sua propensão para reagir com metais e outros compostos. Dessa maneira, podemos dizer que: *pellets* também são capazes de atuar como veículo e, potencialmente como fonte bioacessível de toxinas, tais como micropoluentes e metais-traço, embora o significado desta função ainda seja incerto.

Os resultados mostram que há uma concentração de Fe e Al muito superior aos demais elementos, sendo a concentração máxima para Al de 58,63 mg kg⁻¹ em Tabatinga e 391,56 mg kg⁻¹ para Fe em Itaipuaré, ambas regiões localizadas no litoral norte de São Paulo (Figuras 5 e 6). Ashton et al., 2010 também encontraram em seus resultados valores altos para estes elementos, sendo a concentração máxima de Al igual a 49,79 mg kg⁻¹ e, de 64,97 mg kg⁻¹ para Fe, ambas na região de Saltran, localizada próximo às regiões estuarinas. Ferro, alumínio e, de certa forma, o manganês encontram-se presentes em altas e constantes concentrações e não são afetados por atividades antrópicas (Simeonov et al., 2003).

No entanto, neste estudo foram encontradas concentrações bastante distintas (ver Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10) isto acontece devido às diferentes regiões de cada amostra coletada. Tais diferenças justificam os altos valores dos desvios-padrões apresentados nos gráficos citados. No entanto, é válido lembrar que os elementos Fe e Al não são tóxicos nas quantidades encontradas. O Al e Fe são considerados elementos essenciais para os organismos, sendo o Al tóxico para os peixes a pH baixo, tóxico para as plantas e também para os humanos, sob forma de íons de Al livres (Reimann & Caritat, 1998).

Gouin et al. (2011) concluíram que, em ambientes com baixo teor de matéria orgânica, pode haver um acúmulo dos poluentes em microplásticos, se estes estiverem presentes no ambiente. Outro fator que pode influenciar na ocorrência de alguns metais é o tipo de solo e/ ou rochas da região. Os solos derivados de basalto, além de possuírem os maiores teores de Cu, contêm também os maiores teores de óxidos de Fe e Mn, que podem adsorver intensamente esse elemento (Santos Filho & Rocha, 1982). O

ferro (Fe) e o manganês (Mn) são os metais pesados que normalmente apresentam maior quantidade nos solos. Suas concentrações, em geral, são muitas vezes maiores que a dos demais elementos (Fadigas et al., 2002).

CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO

O presente estudo alcançou o objetivo proposto ao comprovar a aplicabilidade do método de quantificação de metais em *pellets* que se distribuem ao longo do litoral do estado de São Paulo. Para isso, foram aplicados métodos analíticos utilizados em determinação de metais em sedimento e, apesar das diferenças entre as matrizes dos materiais, os resultados apontam a viabilidade da utilização desses métodos para identificação de contaminantes presentes em grânulos plásticos. A partir da aplicação da metodologia desenvolvida e com os resultados obtidos para o material certificado de referências, o mesmo processo analítico foi aplicado em *pellets* virgens e em *pellets* coletados em diferentes praias ao longo do litoral paulista.

Os dados apresentados na presente pesquisa são inovadores para a região e se encontram dentro dos padrões encontrados na literatura. O registro das concentrações de metais encontradas nas diferentes praias analisadas revela, de maneira geral, que há grande variabilidade na presença dos metais nesses locais. E, também, revela que há

fatores locais, como presença de atividades antrópicas, que podem interferir em determinadas regiões.

Como desdobramento do projeto podemos concluir que os valores encontrados mostraram que os metais não são os maiores contaminantes dos *pellets* e não apresentaram concentrações que poderiam ser consideradas alarmantes, quando comparados aos sedimentos, por exemplo. No entanto, é válido dizer que o *pellet* como resíduo sólido é um problema ambiental, dessa forma, é necessário avaliar os efeitos físicos e mecânicos em análises de conteúdo estomacal de organismos residentes desse ecossistema, com o intuito de verificar os danos deste material a fim de uma maior compreensão do problema como um todo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADY, A. L. & NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. *Phil. Trans. R. Soc. B.* v. 364, p. 1977–1984. 2009.

ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, p. 1596- 1605. 2011.

ASHTON, K.; HOLMES, L.; TURNER, A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* V. 60, p. 2050-2055. 2010.

APME. An analysis of plastics production, demand and recovery in Europe. Brussels: Association of Plastics Manufacturers. 2006.

BARBIERI, E. Occurrence of Plastic Particles in Procellariiforms, South of São Paulo State (Brazil). *Braz. Arch. Biol. Technol.*, v. 52, n. 2, p. 341-348. 2009.

BARNES, D. K. A., GALGANI, F., THOMPSON, R. C. & BARLAZ, M. 2009 Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B*, v. 364, p. 1985– 1998. 2009.

BARNES, D. K. Invasions by marine life on plastic debris. *Nature*, v. 416, p. 808 – 809. 2002.

BESECKER, K. D.; RHOADES, C. B.; JONES, B. T.; BARNES, K. W. Closed-Vessel Nitric Acid Microwave Digestion of Polymers. *At. Spectrosc.*, v. 19, n. 2, p. 55 – 59. 1998.

BETTS, K. Why Small Plastic Particles May Pose a Big Problem in the Oceans? *Environ. Sci. & Technol.*. 2008.

BINGOL, D.; AY, U.; BOZBAS, S. K.; UZGOREN, N. Chemometric evaluation of the heavy metals distribution in waters from the Dilovasi region in Kocaeli, Turkey. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 68, p. 134- 139.2013.

BIRLEY, W. A. Plastic used in food packaging and the role of additives. *Food Chem.*.v. 8, p. 81-84. 1982.

BOERGER, C.M.; LATTIN, G. L.; MOORE, S.L.; MOORE, C.J. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the Nort Pacific Central Gyre. *Mar. Pollut. Bull.* V. 60, p. 2275-2278. 2010.

BOND, A.L.; LAVERS, J.L. Trace element concentration in feathers of flesh-footed Shearwaters (*Puffinus carneipes*) from across their breeding range. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* V. 61, p. 318-326. 2011.

BROWNE, M. A.; GALLOWAY, T. S.; THOMPSON, R. C. Microplastic: an emerging contaminant of potential concern? *Int. Environ. Assess. and Manage.*, v. 3, n. 4, p. 556-559. 2007.

BROWNE, M. A.; GALLOWAY, T. S.; THOMPSON, R. C. Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, p. 3404–3409. 2010.

BURONE, L.; PIRES-VANIN, A. M. S. Foraminiferal assemblages in Ubatuba Bay, southeastern Brazilian coast. *Sci. Mar.*, v. 70, n. 2, p. 203-217, 2006.

BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 75, n. 1, p. 77-90, 2003.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M.C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. *Quím. Nova.*, v. 31, n. 6, p. 1533-1542. 2008.

CARSON, H. S.; COLBERT, S. L.; KAYLOR, M. J.; MCDERMID, K. J. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, p. 1708- 1713. 2011.

CARPENTER, E. J. & SMITH, K. L. Plastics on the Sargasso Sea surface. *Sci.*, v. 175, p. 1240-1241. 1972.

CARPENTER, E. J.; ANDERSON, S. J.; HARVEY, G. R.; MIKLAS, H. P.; PECK, B. B. Polystyrene spherules in coastal waters. *Sci.*, v. 178, p. 749-750. 1972.

CARR, A. Impact of nondegradable marine debris on the ecology and survival outlook of sea turtles. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 18, n. 6B, p. 352-356. 1987.

CLAESSENS, M; DE MEESTER, S; VAN LANDUYT, L; DE CLERK, K; JANSSEN, C. R. Occurrence and distribution of microplastic in marine sediment along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, n. 10, p. 2199 – 2204. 2011.

COBELO-GARCIA, A.; TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Behaviour of palladium(II), platinum(IV) and rhodium(III) in artificial and natural waters: influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery. *Anal. Chi. Acta*, v. 585, p. 202–210. 2007.

COE, J. M.; ROGERS, D. B. Consideration the land-based sources of debris. In: COE, J. M.; ROGERS, D. B. (eds). *Marine Debris: Sources, Impacts and Solutions. Springer Series on Environmental Management-Verlag*, New York, p. 289-291. 1997.

COLABUONO, F. I.; BARQUETE, V.; DOMINGUES, B. S.; MONTONE, R. C. Plastic ingestion by Procellariiformes in Southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 58, p. 93-96. 2009.

COLE, C. A.; KUMER, J. P.; MANSKI, D. A.; RICHARDS, D. V. Annual Report of National Park Marine Debris Monitoring Program: 1989 Marine Debris Survey. *Tech. Rep. Department of the Interior National Park Service*. Washington, DC, p. 31, 1990.

CONVEY, P.; BARNES, D. K. A.; MORTON, A. Debris accumulation on oceanic island shores off the Scotian Arc Antarctica. *Polar. Biol.*, v. 25, p. 612- 617. 2002.

COSTA, M. F.; IVAR DO SUL, J. A.; SILVA-CAVALCANTI, J. S.; ARAÚJO, M. C. B.; SPENGLER, A.; TOURINHO, P. S. On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environ. Monit. Assess.*, v. 168, . 1- 4, p. 299 – 304. 2009.

COSTA, R. C.; FRANZOZO, A.; MANTELLATO, F. L. M. & CASTRO, R. H. Occurrences of shrimps (natantia: penaeidea and caridea) in Ubatuba bay, Ubatuba, São Paulo, Brazil. *Proc. Biol. Soc. Wash.*, v.113, n. 3, p. 776-781.2000.

DAVISON, P. & ASCH, R.G. Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre. *Mar. Ecolo. Progress Ser.* V. 432, p. 173-180. 2011.

DAVUTLUOGLU, O. I.; SECKIN, G.; ERSU, C. B.; YILMAZ, T.; SARI, B. Heavy Metal Content and Distribution in Surface Sediments of the Seyhan River, Turkey. *Jour. of Environ.. Manage. t*, v. 92, p. 2250- 2259. 2011

DERRAIK, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 44, n. 9, p. 842-852. 2002.

ENDO, S.; TAKIZAWA, R.; OKUDA, K., TAKADA, H.; CHIBA, K.; KANEHIRO,H.; OGI, H.; YAMASHITA, R.; DATE, T. Concentration of

polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 50, n. 10, p. 1103-1114. 2005.

EPA. Methods to Manage and Control Plastic Wastes. Report to the Congress. Washington: EPA/530-SW-89-051. *Environ Prot. Age.* 1990a.

EPA. The Study of Floatable Debris in U.S. Waters (Harbor Studies Program), November 1988 through February 1989. Washington: EPA503/4-90-003, 193 p. + appendices. *Environ. Prot. Age.* 1990b.

EPA. Plastics Pellets in the Aquatic Environment: Sources and recommendations. Washington: EPA/842-B-92-010. Final Report. *Environ. Prot. Age.* 1992a.

EPA. The Study of Floatable Debris in U.S. Waters (Harbor Studies Program), March 1989 through April 1991. Washington: EPA842-R-92-001, 242 p. + appendices. *Environ. Prot. Age.* 1992b.

EPA. Harbor Studies Program Survey at Honolulu, Hawaii, and Kahana Bay Beach Observations, February 1992. Duxbury: Contract No. 68-C8-0105, 50 p.+ appendices. *Environ. Prot. Age.* 1992c.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v. 61, p. 151-159, 2002.

FARRAPEIRA, C. M. R. Invertebrados macrobentônicos detectados na costa brasileira transportados por resíduos flutuantes sólidos abiogênicos. *Rev. da Gest. Cost. Int.*, v. 11, n. 1, p. 85-96. 2011.

FISCHER, A.C.; KROON, J.J.; VERBURG, T.G.; TEUNISSEN, T.; WOLTERBEEK, H.T. On the relevance of iron adsorption to container materials in small-volume experiments on iron marine chemistry: ⁵⁵Fe-aided assessment of capacity, affinity and kinetics. *Mar. Chem.*, v. 107, p. 533–546. 2007.

FISNER, M.; TANIGUCHI, S.; MOREIRA, F.; BÍCEGO, M. C.; TURRA, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: Variability in the

concentration and composition at different sediment depths in a Sandy beach. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 70, p. 219- 226. 2013.

FRIAS, J.P.G.L.; SOBRAL, P.; FERREIRA, A.M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Mar. Pollut. Bull.* V. 60, p. 1988-1992. 2010.

FOTOPOULOU, K. & KARAPANAGIOTI, H. K. Surface properties of beached plastic pellets. *Mar. Environ. Pollut.*, v. 81, p. 70- 77. 2012.

FUKUMOTO, M. M. **Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos.** Tese. Instituto Oceanográfico, Departamento de Química e Geologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GESAMP. (IMO/FAO/ UNESCO- IOC/UNIDO/ WMO/ IAEA/ UM/ UNEP)- Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environment Protection. Proceedings of the GESAMP International Workshop on plastics particles as a vector in transporting persistent, bio- accumulating and toxic substances in the oceans. Paris: GESAMP, 68 p., 2010.

GIUSTI, L.; HAMILTON-TAYLOR, J.; DAVISON, W.; NEWITT, C.N. Artefacts in sorption experiments with trace metals. *Sci. of the Total Environ.*, v. 152, p. 227–238. 1994.

GORDON. M. Eliminating Land-based Discharges of Marine Debris in California: A Plan of Action from The Plastic Debris Project. Report. California Coastal Water Research Project (CCWRP), Plastic Debris, Rivers to Sea Project e Algalita Marine Research Foundation (AMRF). p.91. 2006.

GOUIN, T.; ROCHE, N.; LOHMANN, R.; HODGES, G. A Thermodynamic Approach for Assessing the Environmental Exposure of Chemicals Absorbed to Microplastic. *Environ. Sci. & Technol.*, v. 45, p. 1466–1472. 2011.

GRAHAM, E.R. & THOMPSON, J. T. Deposit- and suspension- feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *J. of Exper. Mar. Biol. and Ecol.*, v. 368,p. 22-29. 2009.

GRAPHPAD SOFTWARE, Teste de Grubbs. Disponível em: <
<http://graphpad.com/quickcalcs/Grubbs1.cfm>>. Acesso em: 23 de maio de 2013.

GREGORY, M. R. Plastic pellets on New Zealand beaches. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 8, p. 82-84. 1977.

GREGORY, M. R. Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches. *N. Z. J. Mar. Fresh. Res.*, v. 12, n. 4, p. 399-414. 1978.

GREGORY, M. R. Virgin plastic granules on some beaches of Eastern Canada and Bermuda. *Mar. Environ. Res.*, v. 10, n. 2, p. 73–92. 1983.

GREGORY, M.R. Plastics and South Pacific Island shores: environmental implications. *Oce. and Coast. Manage.*. V.42,, p. 603–615. 1999.

GREGORY, M.R., ANDRADY, A.L. Plastics in the marine environment. In: Andrady,A.L. (Ed.), *Plastics and the Environment*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, p. 379–401. 2003.

GREGORY, M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Phil. Trans. R. Soc. B*. v. 364, p. 2013–2025. 2009.

HALL, K. Impacts of marine debris and oil: economic and social costs to coastal communities. *Simrishamn: KIMO*, p. 124, 2000.

HAMMER, J.; KRAAK, M. H. S.; PARSONS, J. R. Plastics in the marine environment: The dark side of a modern gift. *Rev. of Environ. Cont. and Toxicol*, v. 220, p. 1 -44, 2012.

HARARI, J.; GORDON, M. Simulações numéricas da dispersão de substâncias no Porto e Baía de Santos, sob ação das marés. *Rev. Bras. de Rec. Hídr.*, v. 6, n. 4, p. 115 – 131. 2001.

HIROSE, K. Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review. *Anal. Scie.*, v. 22, p 1055- 1063. 2006.

HOFFMAN, P.; PALLER, G.; THYBUSCH; STINGL, U. Determination of stainless steel constituents in plastics. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 339, p. 230- 234. 1991.

HOPEWELL, J., DVORAK, R. & KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Phil. Trans. R. Soc. B.* v. 364, p. 2115–2126. 2009.

HOLMES, L.; TURNER A.; THOMPSON, R.C. Adsorption of trace metals to plastics resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.* v. 160, p. 42-48. 2012.

IVAR DO SUL, J. A.; SPENGLER, A.; COSTA, M. F. Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). *Mar. Pollut. Bull.*, v. 58, p. 1229– 1244. 2009.

KARAPANAGIOTI, H. K. & KLONTZA, I. Investigating the properties of plastic resin pellets found in the coastal areas of Lesbos Island. *Global Nest. J.*, v. 9, n.1, p. 71-76. 2007.

KARAPANAGIOTI, H. K. & KLONTZA, I. Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on lesbos island beaches (Greece). *Mar. Environ. Res.* v. 65, p. 283–290. 2008.

KARAPANAGIOTI, H. K.; ENDO, S.; OGATA, Y.; TAKADA, H. Diffuse pollution by persistente organic pollutants as measured in plastic pellets sampled from various beaches in Greece. *Mar. Pollut. Bull.*, v.62, n. 2, p. 312- 317. 2012.

KARTAR, S.; MILNE, R. A.; SAINSBURY, M. Polystyrene waste in the Severn Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 4, p. 144. 1973.

KHORDAGUI, H. K.; ABU-HILAL, A. H. Industrial Plastic on the Southern Beaches of the Arabian Gulf and the Western Beaches of the Gulf of Oman. *Environ. Pollut.*, v. 84, n. 3, p. 325-327. 1994.

KUSUI, T.; NODA, M. International survey on the distribution of stranded and buried litter on beaches along the Sea of Japan. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 47, p.175-179. 2003.

LAIST, D. W. Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of species with Entanglement and Ingestion

Records. In: COE, J. M.; ROGERS, D. B. (eds). *Marine Debris: Sources, Impacts and Solutions. Springer Series on Environmental Management*, Springer-Verlag, New York, p. 99-139. 1997.

LAW, K.L.; MORÉT-FERGUSON, S.; MAXIMENKO, N.A.; PROSKUROWSKI, G.; PEACOCK, E.E.; HAFNER, J.; REDDY, C.M. Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Sci.* v. 329, p 1185. 2010.

LIMA, A. M. F. **Estudo da cadeia produtiva do Polietileno Tereftalato (PET) na Região Metropolitana de Salvador como subsídio para análise do ciclo de vida.** Monografia (Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria). Escola Politécnica. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Rede de Tecnologias Limpas (TECLIM). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2001.

MAJER, A. P.; VEDOLIN, M. C.; TURRA, A. Plastic pellets as oviposition site and means of dispersal for the ocean-skater insect *Halobates*. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 64, p. 1143- 1147. 2012.

MATEUS, S. F. **Determinação de componentes inorgânicos em plásticos pelo método de análise de ativação neutrônica.** Tese. IPEN (Instituto de pesquisas energéticas e nucleares). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

MANTELATTO, F. L. M. & FRANSOZO, A. Reproductive biology and Moulting cycle of the crab *Callinectes ornatus* (Decapoda: Portunidae) from the Ubatuba region, São Paulo, Brazil. *Crustac.*, v. 72, n. 1, p. 63-76. 1999.

MANZANO, A.B. **Distribuição , taxa de entrada, composição química e identificação de fontes de grânulos plásticos na Enseada de Santos, SP, Brasil.** Dissertação. Instituto Oceanográfico, Departamento de Oceanografia Biológica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MATO, Y.; ISOBE, T.; TAKADA, H.; KANEHIRO, H.; OTAKE, C.; KAMINUMA, T. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, n. 2, p. 318-324. 2001.

MCDERMID, K. J.; MCMULLEN, T. L. Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 48, n. 7-8, p. 790-794. 2004.

MEEKER, J. D.; SATHYANARAYANA, S.; SWAN, S. H. Phthalates and other additives in plastics: human exposures and associated health outcomes. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, v. 364, p. 2097- 2113. 2009.

MESTRINHO, S. S. P. **Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu, Bahia.** Tese. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.

MICHAELI, W.; Tecnologia dos Plásticos, Ed. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1995.

MINCHIN, D. Tar pellets and plastics as attachment surfaces for *Lepadid cirripedes* in the North Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 32, p. 855– 859. 1996.

MIRANDA, D. A. **PRESENÇA DE MICROPLÁSTICO NO CONTEÚDO ESTOMACAL DE PEIXES DE IMPORTÂNCIA ECONÔMICA EM SALVADOR – BA. Monografia.** Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Católica do Salvador. Salvador, Bahia. 2011.

MORRIS, A. W.; HAMILTON, E. I. Polystyrene spherules in the Bristol Channel. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 5, p. 26-27. 1974.

MOORE, S. L.; GREGORIO, D.; CARREON, M.; WEISBERG, S. B.; LEECASTER, M. K. Composition and distribution of beach debris in Orange County, California. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 4, n. 2, p. 241-245. 2001a.

MOORE, C. J.; MOORE, S. L.; LEECASTER, M. K.; LATTIN, G.; ZELLERS, A. A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 44, p. 1035-1038. 2002.

MOORE, C. J.. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.*, v. 108, 131–139. 2008

MORÉT- FERGUSON, S.; LAW, K.L.; PROKUROWSKI, G.; MURPHY, E.K.; PEACOCK, E.E. The size, mass and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 60, p. 1873-1878. 2010.

MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; LAKSHMI, K.; VENKATESAN, R.; VEDAPRAKASH, L.; DOBLE, M. Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 65, p. 276 - 284. 2011.

NAKASHIMA, E.; ISOBE, A.; KAKO, S.; MAGOME, S.; DEKI, N.; ITAI, T.; TAKAHASHI, S. Toxic metals in polyethylene plastic litter. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry- Marine Environmental Modeling & Analysis*. p. 271-277. 2011.

NAKASHIMA, E.; ISOBE, A.; MAGOME, S.; KAKO, S.; DEKI, N. Using aerial photography and *in situ* measurements to estimate the quantity of macro-litter on beaches. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, p. 762—769. 2011.

NOMURA, D.H.; MATEUS, S.F.; SAIKI, M.; BODE, P. Characterization of inorganic components in plastic materials. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chem.* V. 244, n. 1, p. 61-65. 2001.

OGATA, Y. A.; TAKADA, H. A.; MIZUKAWA, K. A.; HIRAI, H. A.; IWASA, S. A.; ENDO, S. A.; MATO, Y. A.; SAHA, M. A.; OKUDA, K. A.; NAKASHIMA, A. A.; MURAKAMI, M. B.; ZURCHER, N. C.; BOOYATUMANONDO, R. D.; ZAKARIA, M. P. E.; DUNG, L. Q. F.; GORDON, M. G.; MIGUEZ, C. H.; SUZUKI, S. I.; MOORE, C. J.; KARAPANAGIOTI, H. K. K.; WEERTS, S. L.; MCCLURG, T. L.; BURRESM, E.; SMITH, W. N.; VAN 118 VELKENBURG, M. O.; LANG, J. S. P.; LANG, R. C. P.; LAURSEN, D. Q.; DANNER, B. R.; STEWARDSON, N. S.; THOMPSON, R. C. T. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 58, p. 1437–1446. 2009.

PELANDA, A. A. Impactos humanos sobre aves associadas a ecossistemas marinhos na costa paranaense. Universidade Federal do Paraná, 43 p. 2007.

PIANOWSKI, F. Resíduos sólidos e esférulas plásticas nas praias do Rio Grande do Sul–Brasil. Fundação Universidade do Rio Grande, Departamento de Oceanografia, p. 79. 1997.

PLASTICS EUROPE, 2011 *Plastics – the Facts 2011: An analysis of European plastic production, demand and recovery for 2010*. European Association of Plastics Manufacturers, Brussels. 2011.

PLASTIC EUROPE, 2008. The compelling facts about plastics, analysis of plastic s production, demand and recovery for 2006 in Europe. Belgium, Plastics Europe. 2008.

REDDY, M. S.; BASHA, S.; ADIMURTHY, S.; RAMACHANDRAIAH, G. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya shipbreaking yard, India. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, v. 68, n. 3-4, p. 656-660. 2006.

REIMANN, C.; AYARAS, M.; CHEKUSHIN, I. V.; BOGATYREV, R. B.; CARIATAT, P. Environmental geochemical atlas of the central barents region, Geolocial Survey of Norway, ISBN. 1998

RIBIC, C.A.; SHEAVLY, S.B.; RUGG, D.J.; ERDMANN, E.S. Trends and drivers of marine debris on the Atlantic Coast of the United States 1997-2007. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 60, n. 8, p. 1231-1242. 2010.

RIOS, L. M.; MOORE, C.; JONES, P. R. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 54, p. 1230- 1237. 2007.

RISSO, W.M. (1993). **Gerenciamento de resíduos de serviços de saúde: a caracterização como instrumento básico para abordagem do problema**. São Paulo. 162p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

RODRIGUEZ, F.; Principles of Polyemer Systems, Ed. Taylor & Francis: Washington, 1996.

- RYAN, P. G. The characteristics and distribution of plastic particles at the seasurface off the southwestern Cape Province, South Africa. *Mar. Environ. Res.*, v. 15, p. 249-273. 1988.
- RYAN, P.G.; SWANEPOEL, D. Updating marine debris research in South Africa. *Mar. Debris Worldwide*, v. 1, p. 6-7. 1995.
- SAKAI, S.; ASSARI, M.; SATO, N. and MIYAJIMA, A. Lead contained in plastic shopping bags and its substance flow. *J. Environ. Chem.*, v. 19, n.4, p. 297-507. 2009.
- SANTOS-FILHO, A.; ROCHA, H.O. O cobre em solos do Estado do Paraná. *Revista do Setor de Ciências Agrárias*, Curitiba, v.4, n.1-2, p.23-26, 1982.
- SARON, C., FELISBERTI, M.I., "Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros", *Química Nova*, v. 29, n. 1, pp. 124-128, 2006. In: CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M.C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. *Quím. Nova.*, v. 31, n. 6, p. 1533-1542. 2008.
- SCHUYLER, Q.; HARDESTY, B. D.; WILCOX, C.; TOWNSEND, K. To Eat or Not to Eat? Debris Selectivity by Marine Turtles. *Plos One*, v. 7. 2012.
- SHEAVLY, S. B. National marine debris monitoring program: Lessons learned. Sheavly Consultants, Inc. 26 p. 2010.
- SHEPHERD, M.J. Trace contaminations of foods by migration from plastics packaging- a review. *Food Che.* V. 8, p. 129-145. 1982.
- SHIBER, J. G. Plastic pellets and tar on Spain's Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, v.18, n. 2, p. 84- 86. 1987.
- SILVA, P. S. C.; DAMATTO, S. R.; MALDONADO, C.; FÁVARO, D. I. T.; MAZZILLI, B. P. Metal distribution in sediment core from São Paulo State Coast, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, p. 1130- 1139. 2011.
- SIMEONOV, V.; STRATIS, J. A.; SAMARA, C.; ZACHARIADIS, G.; VOUTSA, D.; ANTHEMIDIS A.; SOFONIOU, M.; KOUIMTZIS, T. Assessment of the surface water quality in northern Greece. *Water Res., Amsterdam*, v. 37, n. 17, p. 4119-4124,

2003.

SIMMONDS, M. P. **Cetaceans and Marine Debris: The Great Unknown.** *J. of Mar. Bio.* 2012.

SOAREZ, E. P. **Estudo do método radiométrico para avaliação de migração de elementos de embalagens plásticas para se conteúdo.** Tese. IPEN (Instituto de pesquisas energéticas e nucleares). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

TAKADA, H. Call for pellets! International Pellet Watch Global Monitoring of POPs using beached plastic resin pellets. *Sci. Direct.*, v. 52, p. 1547-1548. 2006.

TAKAHASHI, Y.; MUKAI, H.; TANABE, S.; SAKAIAMA, K.; MIYAZAKI, T. and MASUNO, H. Butylin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environ. Pollut.*, v.106, p. 203-218. 1999.

TAKAHASHI, Y.; SAMUMA, K.; ITAI, T. ZHENG, G. and SATO, M. Speciation of antimony in PET bottles produced in Japan and China by X- ray absorption fine structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 9045- 9050. 2008.

TEUTEN, E. L. et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B.* v. 364, p. 2027–2045. 2009.

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? *Sci.*, v. 304, p. 838. 2004.

TOMMASI, L. R. **Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos.** Tese (livre docência). Instituto Oceanográfico, Departamento de Oceanografia Biológica. Universidade de São Paulo, São Paulo. 1979.

TOURINHO, P.S.; IVAR DO SUL, J.A.; FILLMANN, G. Is marine debris ingestion still a problem for the coastal marine biota southern Brazil? *Mar. Pollut. Bull.* V. 60, p. 306-401. 2010.

TURNER, A. & HOLMES, L. Occurrence, distribution and characteristics of beached plastic production pellets on the island of Malta (central Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, p. 377–381 .2011.

TURRA, A; MALUF, A.; MANZANO, A. B. Invasão de plásticos nos oceanos. *Ciência Hoje*, v. 46, n. 246, p. 40-45. 2008.

UNEP (United Nations Environment Programme). *Yearbook emerging issues in our global environment: 2011*. Nairobi, 79 p., 2011.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2. December, 1996.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 6010C. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revision 3. February, 2007.

VAN, A.; ROCHMAN, C. M.; FLORES, E. M.; HILL, K. L.; VARGAS, E.; VARGAS, S.; HOH, E. Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere*, v. 86, n. 3, p. 258 – 263, 2012.

Zar, J.H. Biostatistical analysis. 4^aed. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 663p +212App. 1999.

ZENEBON, O.; MURATA, L.T.F.; PASCUET, N.; ALCÂNTARA, M.R.S.; NUNES, M.C.D.; RIBEIRO, E.R.;TIGLEA, P. Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. *Rev. Inst. Adolf Lutz*. v. 63, n. 1, p.56-62. 2004.

WESTERHOFF, P.; PRAPAIPONG, P.; SHOCK, E.; HILLLAIREAU, A. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Res.*, v. 42, p. 551- 556. 2008.

WILBER, R. J. Plastic in the north Atlantic. *Oceanus*, v. 30, n. 3, p. 61-68. 1987.

YAMASHITA, R.; TAKADA, H.; FUKUWAKA, M.;WATANUKI, Y. Physical and chemical effects an ingested plastic debris on short tailed shearwaters, *Puffinus*

tenuirostris, in the North Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 62, n. 12, p. 2845- 2849, 2011.