

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CARINA FRANCISCO FALASCO

**Avaliação da presença de partículas insolúveis e microplásticos
em sais de origem marinha do Brasil**

São Carlos

2019

CARINA FRANCISCO FALASCO

**Avaliação da presença de partículas insolúveis e microplásticos
em sais de origem marinha do Brasil**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia
Ambiental
Orientador: Luiz Felipe Mendes de Gusmão

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F177a Falasco, Carina Francisco
Avaliação da presença de partículas insolúveis e
microplásticos em sais de origem marinha do Brasil /
Carina Francisco Falasco; orientador Luiz Felipe
Mendes de Gusmão. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-
Graduação e Área de Concentração em Ciências da
Engenharia Ambiental -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Partículas insolúveis. 2. Microplásticos. 3.
Sal. 4. Salina. 5. Ingestão de microplástico. 6.
Brasil. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **CARINA FRANCISCO FALASCO**.

Título da dissertação: "Avaliação da presença de partículas insolúveis e microplásticos em sais de origem marinha do Brasil".

Data da defesa: 27/05/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Luiz Felipe Mendes de Gusmão (Orientador)**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADA


Prof. Dr. **Fábio Ruiz Simões**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADA
PI 

Prof. Dr. **Allan Paul Krelling**
(Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná/IFPR)

APROVADA
PI 

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Associado **Frederico Fabio Mauad**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

“É exatamente disso que a vida é feita, de momentos. Momentos que temos que passar, sendo bons ou ruins, para o nosso próprio aprendizado.

Nunca esquecendo do mais importante: Nada nessa vida é por acaso. Absolutamente nada. Por isso, temos que nos preocupar em fazer a nossa parte, da melhor forma possível.

A vida nem sempre segue a nossa vontade, mas ela é perfeita naquilo que tem que ser.”

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo.

À minha mãe, meu pai e minha irmã pelo apoio emocional e por sempre me incentivarem em todas as escolhas.

Aos meus amigos de Araraquara, São Carlos, São Paulo e Santos que perto ou longe me ajudam a seguir qualquer caminho com mais facilidade.

Ao prof. Dr. Luiz Felipe Mendes de Gusmão pelo apoio, orientação e paciência ao longo do Mestrado.

Ao técnico Sidney Fernandes da Unifesp - Baixada Santista pela disponibilidade e ajuda no laboratório.

Ao técnico Alberto Alécio pela ajuda no laboratório Multiusuários de Análises Químicas do Instituto de Química (IQ) da UNESP Araraquara.

Aos alunos Vinicius, Marcelo e Lilian pela ajuda nas análises no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.

Ao prof. Dr. Jose Juan Barrera Alba pela atenção e empréstimo de materiais para os experimentos.

À professora Tatiana Martelli Mazzo pela simpatia e pelo auxílio com a metodologia.

Ao prof. Dr. Fabio Ruiz Simões pela disponibilidade, auxílio com as análises dos resultados e interesse em contribuir com o trabalho na participação da banca avaliadora.

Ao prof. Dr. Allan Paul Krelling pela disponibilidade e interesse em contribuir com o trabalho na participação da banca avaliadora de qualificação e de defesa.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

FALASCO, C. F. **Avaliação da presença de partículas insolúveis e microplásticos em sais de origem marinha do Brasil.** 2019. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O ecossistema marinho é responsável por grande parte da produção primária global, ciclagem de nutriente, além de abrigar uma enorme biodiversidade. Contudo, a inter-relação humana com os oceanos tem causado notável impacto no mesmo; a exploração e a poluição são exemplos. Nos últimos 60 anos, o crescimento substancial do uso de plástico e a má gestão desses resíduos acarretaram mais problemas relacionados à poluição, proporcionando assim maiores ameaças à biodiversidade marinha e conseqüentemente, à população humana. Os plásticos persistem no ambiente e podem estar presentes até sob forma de partículas milimétricas, imperceptíveis a olho nu, os chamados microplásticos. Considerando que muitos produtos de consumo humano são de origem marinha e que, além disso, o sal extraído do mar é a principal fonte do sal consumido no Brasil, o atual estudo avaliou a presença de partículas insolúveis e microplásticos no sal refinado e no sal grosso de consumo humano comercializados no país. A média de material insolúvel encontrada foi de $0,32 \pm 0,57$ g/Kg nos sais refinados e $0,21 \pm 0,27$ g/Kg nos sais grossos, sendo a densidade média $3443 \pm 2696,54$ partículas/Kg nos sais refinados e $1995 \pm 1069,72$ partículas/Kg nos sais grossos. Quanto à composição do material, através das técnicas de Raman e FT-IR observou-se a presença de partículas semelhantes ao polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e poliestireno (PS). Através dessas análises busca-se auxiliar em pesquisas relacionadas às conseqüências geradas por resíduos no ambiente, alertar sobre a problemática envolvendo os microplásticos e auxiliar em ações mitigadoras para o problema.

Palavras-chave: Partículas insolúveis. Microplásticos. Sal. Salina. Ingestão de microplástico. Brasil.

ABSTRACT

FALASCO, C. F. **Evaluation of the presence of insoluble particles and microplastics in sea salts in Brazil.** 2019. Dissertation (MSc) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

Marine environment is responsible for much of the global primary production, nutrition cycling, besides harboring a wide biodiversity. However, the human action on the oceans has has a notable impact on it, such as exploitation and pollution. Over the last 60 years, substantial increase in the use of plastic and its problematic waste disposing have led to more problems related to pollution, providing greater threats to marine biodiversity and consequently, to the human population. Due to their resistance to degradation, plastics persist in the environment and may be present even in the form of millimeter particles, imperceptible to the eye, the so-called microplastics. Based on that, many products for human consumption have marine origin including the salt extracted from the sea, which is the main source of the salt consumed in Brazil. The present study intends to evaluated the presence of insoluble particles and microplastics in the salts commercialized in the country. The mean of insoluble material found was $0,32 \pm 0,57$ g/Kg in refined salts and $0,21 \pm 0,27$ g/Kg in coarse salts, meanwhile, the density was $3443 \pm 2696,54$ particles/Kg and $1995 \pm 1069,72$ particles/Kg, respectively. Material composition analyzed through Raman and FT-IR techniques, showed particles similar to polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polypropylene (PP) and polystyrene (PS). Therefore, this study intends to contribute in researches related to the consequences generated by plastic waste in the environment, mainly involving microplastics, besides to assist in actions to mitigate the problem.

Keywords: Insoluble particles. Microplastics. Salt. Saltwater. Microplastic ingestion. Brazil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de produção de sal.....	26
Figura 2 - Representação da medição de uma amostra por ATR.....	29
Figura 3 - Representação dos processos de absorção, difusão de Rayleigh e espalhamento Raman.....	30
Figura 4 - Locais de produção dos sais amostrados no estudo.....	33
Figura 5 - Espectrômetro VERTEX 70 FT-IR equipado com o microscópio HYPERION 2000 FT-IR.....	35
Figura 6 - Espectrômetro HORIBA iHR550.....	36
Figura 7 - Relação entre peso (g/Kg) das partículas insolúveis e tipo de sal por marca.....	39
Figura 8 - Relação entre partículas/Kg das partículas insolúveis e tipo de sal por marca.....	42
Figura 9 - Distribuição de área das partículas insolúveis (μm^2) por marca.....	45
Figura 10 - Distribuição de diâmetro de Feret das partículas insolúveis (μm) por marca.....	48
Figura 11 - Distribuição de área das partículas (μm^2) e diâmetro de Feret das partículas (μm) considerando todas as marcas de sais.....	50
Figura 12 - Espectros Raman das amostras de plásticos comerciais.....	52
Figura 13 - Espectro Raman da partícula 1R e das amostras de plásticos comerciais com bandas semelhantes.....	54
Figura 14 - Espectro Raman da partícula 2R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.....	56
Figura 15 - Espectro Raman da partícula 3R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.....	57
Figura 16 - Espectro Raman da partícula 4R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.....	58
Figura 17 - Espectro Raman da partícula 5R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.....	59
Figura 18 - Espectro Raman do filtro de fibra de vidro.....	60
Figura 19 - Espectros FT-IR das amostras de plásticos comerciais.....	61
Figura 20 - Espectro FT-IR da partícula 1IR e das amostras de plásticos comerciais com bandas semelhantes.....	63
Figura 21 - Espectro FT-IR da partícula 2IR e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.....	65
Figura 22 - Espectro FT-IR da partícula 3IR e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.....	66
Figura 23 - Espectro FT-IR do filtro de fibra de vidro.....	67
Figura 24 - Resíduos presentes nos filtros da marca D.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos sobre microplásticos em sais de origem marinha.....	25
Tabela 2 - Nomenclatura utilizada para cada marca de sal e tipo de sal analisado	32
Tabela 3 - Relação entre produtor e marcas de sais marinhos utilizados no estudo	33
Tabela 4 - Média (M), mediana (ME), desvio padrão (DP) e erro padrão (EP) considerando o peso das partículas (g/Kg), a quantidade de partículas (partículas/Kg), a área das partículas (μm^2) e o diâmetro de Feret das partículas (μm) por marca e tipo de sal	38
Tabela 5 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando o peso (g/Kg) das partículas de acordo com o teste de Conover-Iman	40
Tabela 6 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipo de sais considerando a quantidade de partículas (partículas/Kg) de acordo com o teste de Conover-Iman	43
Tabela 7 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando a distribuição das áreas das partículas insolúveis (μm^2) de acordo com o teste de Conover-Iman	46
Tabela 8 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando a distribuição de diâmetro de Feret (μm) de acordo com o teste de Conover-Iman	49
Tabela 9 - Bandas representativas dos espectros Raman dos plásticos comerciais amostrados, de acordo com as bandas representativas de polímeros de plásticos puros encontradas na literatura	53
Tabela 10 - Descrição das bandas da partícula 1R semelhantes às bandas do polietileno - PE e do polipropileno - PP	54
Tabela 11 - Descrição das bandas da partícula 2R semelhantes às bandas do polipropileno - PP	56
Tabela 12 - Descrição das bandas da partícula 3R semelhantes às bandas do poliestireno - PS	57
Tabela 13 - Descrição das bandas da partícula 4R semelhantes às bandas do polietileno tereftalato - PET	58
Tabela 14 - Descrição das bandas da partícula 5R semelhantes às bandas do poliestireno - PS	59
Tabela 15 - Bandas representativas dos espectros FT-IR dos plásticos comerciais amostrados, de acordo com as bandas representativas de polímeros plásticos encontradas na literatura	62
Tabela 16 - Descrição das bandas da partícula 1IR semelhantes às bandas do polipropileno - PP e poliestireno - PS	63
Tabela 17 - Descrição das bandas da partícula 2IR semelhantes às bandas do polietileno tereftalato - PET	65

Tabela 18 - Descrição das bandas da partícula 3IR semelhantes às bandas do polietileno - PE.....	66
Tabela 19 - Metodologias utilizadas para a avaliação de microplásticos em sais de origem marinha.....	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Origem e transporte de resíduos sólidos no ambiente marinho	13
1.2	Dinâmica oceânica e a relação com resíduos plásticos	14
1.3	Caracterização do resíduo plástico e persistência nos oceanos.....	16
1.4	Microplásticos	18
1.5	Contaminação associada aos microplásticos.....	19
1.6	Interações de microplásticos com a biota marinha	21
1.7	Microplásticos associados ao sal de consumo humano de origem marinha	22
1.8	Produção do sal de origem marinha no Brasil	24
1.9	Identificação de microplástico por espectroscopia	27
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivo geral.....	31
2.2	Objetivos específicos	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Caracterização das amostras	32
3.2	Preparação das amostras	33
3.3	Controle de contaminação.....	34
3.4	Observação e análise de partículas insolúveis	34
3.5	Identificação de partículas de microplásticos	35
4	RESULTADOS.....	37
4.1	Avaliação da presença de partículas insolúveis	37
4.2	Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia Raman	51
4.3	Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia de infravermelho (FT-IR) .	60
5	DISCUSSÃO.....	68
5.1	Desafios na metodologia de identificação das partículas.....	68
5.2	Avaliação da presença de partículas insolúveis	73
5.3	Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia Raman	76
5.4	Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia de infravermelho (FT-IR) .	77
5.5	Presença de microplásticos nos sais.....	78
6	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

Os oceanos abrangem mais de 70% da superfície do planeta e mais de 90% dos habitats ocupados por formas de vidas, abrigando uma biodiversidade excepcional (GOULLETQUER et al., 2014). Os oceanos também têm importante papel no que diz respeito aos meios de subsistência, cultura e bem-estar das comunidades humanas, fornecendo alimentos e fonte de renda. No entanto, com a população em rápido crescimento, a produção de resíduos aumenta mais rápido do que os esforços para sua redução e o impedimento da degradação do meio ambiente (UNEP, 2014). Conjuntamente, ameaças como poluição, exploração, destruição de habitat, eutrofização e mudanças climáticas provocam alterações na distribuição e abundância de espécies (LOTZE et al., 2006; WORM et al., 2006) e ameaçam a biodiversidade.

A crescente produção de resíduos sólidos e sua gestão é uma questão universal, seu gerenciamento inadequado culmina em uma série de problemas incluindo a contaminação dos oceanos (KAZA et al., 2018). Lixo marinho é qualquer material persistente descartado ou abandonado no ambiente marinho ou costeiro, inclui também materiais transportados para o ambiente marinho a partir da terra e rios, sistema de drenagem, esgoto ou vento. O lixo marinho inclui materiais orgânicos e inorgânicos como plástico, madeira, metais, vidro, borracha, roupa, papel. Essa definição não inclui restos semissólidos de, por exemplo, óleos minerais e vegetais, parafina e produtos químicos (GALGANI et al., 2010). Em torno de 44% do lixo global é composto por matéria orgânica e outros 38% são categorizados com recicláveis secos (plástico, papel, papelão, metal, vidro) (KAZA et al., 2018). Relatos da interação deste lixo com as espécies marinhas através da ingestão e emaranhamento incluem materiais de pesca, itens intactos, embalagens, fragmentos, microplásticos, vidro, metal, papel, borracha, sendo que a maior parte é composta por plásticos (GALL; THOMPSON, 2015).

1.1 Origem e transporte de resíduos sólidos no ambiente marinho

O lixo no mar pode ter origem terrestre ou oceânica. Detritos de origem terrestre são comumente associados às áreas metropolitanas e urbanas e chegam ao mar através dos cursos de águas, saídas de drenagem de águas pluviais e saídas de esgoto. Portos e águas costeiras adjacentes a grandes centros industriais e urbanos podem ser repositórios temporários para

resíduos marinhos. Já os detritos de origem marítima incluem materiais gerados por pescadores (redes de arrasto, caixas de peixes, entre outros) e resíduos operacionais de atividades de transporte comercial e embarcações oceânicas (ANDRADY, 2003). O monitoramento desses detritos é difícil devido a sua heterogeneidade espacial e temporal, além da presença de um grande número de fontes pontuais e difusas (RYAN et al., 2009). No ambiente marinho, esse material pode ocorrer nas costas, no gelo marinho do Ártico, na superfície e no fundo do mar. Vento local, condições das correntes oceânicas, geografia do litoral e pontos de entradas no sistema contribuem para sua distribuição irregular. (BARNES et al., 2009).

Com relação aos objetos flutuantes, a circulação de águas superficiais do oceano é caracterizada por correntes que tendem a dominar o transporte passivo. A circulação oceânica é impulsionada pela complexa interação dos ventos, pela força da rotação da Terra, diferenças de densidade (temperatura e salinidade), formação de águas profundas no Ártico e mares subárticos e no oceano do sul. Nas regiões costeiras as vazões dos rios influenciam as correntes em escala mais local (UNEP, 2016), sendo também zonas de interface dinâmica onde a terra, a água e a atmosfera interagem em um equilíbrio frágil que está constantemente sendo modificado pela influência natural e humana. A condição das águas costeiras é claramente influenciada por ações distantes da costa, como atividades dentro da bacia hidrográfica (BEATLEY; BROWER; SCHWAB, 2002).

1.2 Dinâmica oceânica e a relação com resíduos plásticos

É evidente a problemática envolvendo resíduos sólidos, especialmente plásticos, nos oceanos. Um passo necessário para abordar esse problema é obter uma estimativa da quantidade de plásticos, incluindo o conhecimento sobre a origem, locais de acumulação e os caminhos percorridos para chegar ao destino. Este é um problema complexo por diferentes variáveis, que incluem dificuldades tanto na amostragem (na coluna de água, sedimentos) como na fonte (entrada costeira, na superfície do mar). A amostragem de pequenas partículas é um desafio devido ao tamanho, suas fontes e fato de resultarem da degradação de pedaços maiores de plásticos. Além disso, as vias no meio marinho podem ser modificadas por organismos ou ocorrer uma mudança na densidade das partículas, alterando sua posição na faixa de água. Simulações usando modelos numéricos de correntes oceânicas são usadas para estimar as fontes, sumidouros e caminhos dos microplásticos no ambiente marinho. Essa abordagem de integração de modelos que prevêem fluxos e distribuições tem sido útil para

associar as observações esparsas existentes e fazer estimativas em algumas partes dos sistemas e fluxos de massas (HARDESTY et al., 2017).

O transporte de longa distância de plásticos flutuantes ocorre por uma combinação de circulação oceânica e ventos (para objetos maiores). Uma característica das principais bacias oceânicas é a formação de giros subtropicais; regiões de correntes mais lentas onde o material tende a se acumular e permanecer. Muitos estudos já confirmaram que os giros são caracterizados por concentrações relativamente altas de plástico flutuante (UNEP, 2016).

Através de um conjunto global de trajetórias de boias de deslocamento para medir as correntes de superfície, o estudo de Maximenko, Hafner e Niiler (2012) mostrou a dinâmica de detritos marinhos até os locais das principais regiões onde a matéria flutuante se acumula ao longo prazo. Há cinco principais áreas de agregação de detritos, todas nos subtropicais centradas a aproximadamente 30° de latitude: os aglomerados do Pacífico Norte, Atlântico Norte, sul da Índia, Atlântico Sul e Pacífico Sul. A zona de acumulação no Pacífico Sul, por exemplo, é mais forte em termos de intensidade e estabilidade da convergência das correntes de superfície, porém a concentração observada de resíduos parece ser muito mais baixa do que no Pacífico Norte; o que pode ser explicado pelo fato de que enquanto os oceanos maiores recebem mais resíduo por causa da condição inicial homogênea, na realidade, a maioria dos plásticos originados da terra tem maiores distâncias para percorrer, além do que, se espera que o consumo total de plástico no hemisfério norte (economicamente mais desenvolvido) seja maior.

Outro estudo foi capaz de estimar a quantidade de plásticos nos oceanos a partir de modelos e observação de dados, assumindo que a quantidade de plástico que entra no oceano depende de emissões de bacias, densidade populacional e atividade marítima. Apesar das limitações, as expedições e levantamentos dos cinco giros subtropicais (Pacífico Norte, Atlântico Norte, Pacífico Sul, Atlântico Sul, Oceano Índico), de regiões costeiras e mares fechados (Baía de Bengala, costa australiana e mar Mediterrâneo), incluindo a condução de redes de superfície e pesquisas visuais com adequações em modelo oceanográfico, levaram a estimativa de que pelo menos 5,25 trilhões de partículas de plásticos pesando 268.940 toneladas estão flutuando no mar (ERIKSEN et al., 2014).

No que concerne às micropartículas, Barrows, Cathey e Petersen (2018) apresentaram um conjunto de dados de distribuição desses pequenos resíduos no mundo usando amostras de 1 litro coletados de diversos pontos. Foi observada uma média global de $11,8 \pm 24$ partículas L^{-1} que corresponde a aproximadamente três ordens de grandeza maior que as previsões de

modelos globais. A hipótese de que as correntes estão constantemente movendo essas partículas para o oceano aberto em altas latitudes também é apoiada no estudo, além de que as amostras oceânicas apresentam densidades mais altas que amostras costeiras. O termo micropartícula utilizado inclui tanto microplásticos, microfibras e material antropogênico indeterminado, entre 5 mm e 100 µm, mostrando a importância do registro de partículas semissintéticas (como material de celulose semissintético - *rayon*) e não sintéticas (materiais naturais e não sintetizados quimicamente, como algodão, lã e celulose) devido a falta de estudos indicando as implicações ambientais desses poluentes.

1.3 Caracterização do resíduo plástico e persistência nos oceanos

Desde a introdução generalizada dos plásticos em meados da década de 1950, a produção e o desenvolvimento desse material expandiu drasticamente, contribuindo para que o número de aplicações crescesse substancialmente, sendo os plásticos utilizados nas construções, fornecimento de alimento e água, roupas, remédios, transporte, eletrônicos e utensílios domésticos. Eles também trouxeram muitos benefícios sociais, mas, o ritmo de adoção não foi acompanhado por uma avaliação dos danos sociais, econômicos e ambientais causados pelo descarte inadequado dos materiais indesejados ou no final de sua vida útil (UNEP, 2017).

A introdução de materiais plásticos no mercado conferiu seu alcance na condição de material indispensável para o estilo de vida moderno devido a diversas características: apresentam baixas densidades, porém são materiais fortes e podem ser modelados em várias formas e ter uma durabilidade projetada, têm a capacidade de não reagirem com produtos químicos agressivos ou de suceder o crescimento de microrganismos, além de agirem como isolantes elétricos e térmicos (ANDRADY, 2015).

Longas cadeias de polímeros, moléculas orgânicas e inorgânicas, formam esses materiais. Esses polímeros são normalmente obtidos a partir do petróleo, carvão e gás natural. (IVAR DO SUL; COSTA, 2014; SHAH et al., 2008). Os produtos da polimerização são em geral, classificados como termoplásticos e plásticos termofixos (SINGH; SHARMA, 2008). Os termoplásticos são comumente chamados de plásticos e capazes de serem moldados ou deformados quando aquecidos, já os materiais termofixos, uma vez formados, não podem ser remodelados pela fusão. Tanto um quanto o outro podem conter vários compostos adicionais, como agentes colorantes, proteção UVB, antioxidantes e retardadores de fogo (UNEP, 2015). Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) e

policloreto de vinila (PVC) são algumas das classes de polímeros utilizados na fabricação dos plásticos (ANDRADY, 2011).

A produção crescente nas últimas décadas aliada com a durabilidade do material, levaram a problemas relacionados ao lixo e à gestão de resíduos. (MUELLER, 2006). Esse tipo de problema é onipresente e persistente nos oceanos, (BARNES et al., 2009; IVAR DO SUL; COSTA, 2014) e apesar do amplo conhecimento que se tem sobre a problemática, mesmo se o descarte fosse interrompido, o lixo pré existente persistiria por séculos. O diagnóstico da persistência dos plásticos nos oceanos começou a ser notado como um problema estético até chegar aos relatos de estrangulamentos e emaranhamento em animais. O número de implicações potencialmente prejudiciais de detritos plásticos aumentou, notando-se também que os itens podem transportar poluentes (BARNES et al., 2009).

Os primeiros relatos de plásticos nos oceanos datam de 1970 (ANDRADY, 2011; BERGMANN; GUTOW; KLAGES, 2015; JAMBECK et al., 2015), sendo que, a quantidade de dados e pesquisas sobre as consequências ecológicas desses detritos aumentaram significativamente nas décadas seguintes (ANDRADY, 2011). Há diversos relatos de emaranhamento e ingestão de plásticos relacionados a aves marinhas, peixes, tartarugas e mamíferos (GALL; THOMPSON, 2015; KÜHN; REBOLLEDO; FRANEKER, 2015; NELMS et al., 2016; RYAN, 2019; SIMMONDS, 2012; WILCOX; VAN SEBILLE; HARDESTY, 2015); e um conhecimento menos disseminado sobre as implicações do lixo marinho para muitas espécies menos carismáticas, incluindo invertebrados e espécies menores (BERGMANN; GUTOW; KLAGES, 2015). Os emaranhamentos impedem a capacidade de movimento, alimentação e respiração. Animais emaranhados podem rapidamente afundar e ser consumidos por seus predadores ou exigirem maiores custos metabólicos para a locomoção (BERGMANN; GUTOW; KLAGES, 2015; LAIST, 1997). Animais marinhos também podem confundir plásticos com alimentos e os detritos podem acumular em seus estômagos afetando o indivíduo mesmo sem causar mortalidade direta. Além disso, materiais sintéticos podem transportar espécies “alienígenas” para outros ecossistemas (BARNES, 2002; BERGMANN; GUTOW; KLAGES, 2015), essas espécies que ocorrem fora do habitat natural ou apresentam potencial de dispersão (WALTHER et al., 2009), ao invadir outros locais podem alterar a estrutura da comunidade (MOLNAR et al., 2008).

Espalhados no mar, os plásticos podem ser degradados através de alterações químicas que reduzem o peso molecular médio do polímero, enfraquecem e podem destruir o material. A combinação de fatores climáticos (radiação solar, calor, frio), oxigênio e contaminantes

atmosféricos são influenciadores no processo. A radiação do sol é o fator crítico que inicia as reações de degradação e através da radiação ultravioleta absorvida por materiais poliméricos é possível quebrar muitos tipos de ligações químicas. A ruptura é um passo essencial no processo de fotodegradação (ANDRADY, 2011; SEARLE, 2003). No entanto, quando o plástico está flutuando no mar, a degradação é severamente retardada, já que o oceano age como um dissipador eficiente de calor e as temperaturas dos materiais permanecem mais baixas do que as esperadas se eles estivessem na superfície da terra. Os efeitos da incrustação (ANDRADY, 2003) e a inclusão de produtos químicos aditivos também inibem o processo de degradação, protegendo o plástico da exposição da luz solar (UNEP, 2015).

Apesar da degradação retardada, a exposição prolongada à radiação solar, as propriedades hidrolíticas da água e a interação com os organismos do meio podem fragmentar os plásticos (BARNES et al., 2009; MOORE, 2008; THOMPSON et al., 2004). Os plásticos, tanto fragmentados quanto em seu tamanho de origem podem estar na forma de macrolásticos (>20 mm de diâmetro), mesoplásticos (5-20 mm) (BARNES et al., 2009) e sob forma de partículas muito pequenas caracterizadas como microlásticos (<5 mm) (JAHNKE et al., 2017; KERSHAW; ROCHMAN, 2015; UNEP, 2016).

1.4 Microlásticos

Uma preocupação particular da poluição por plásticos é a ocorrência das pequenas partículas, incluindo aquelas que não são visíveis a olho nu, os microlásticos (ANDRADY, 2011).

Os microlásticos podem ser distinguidos entre primários e secundários baseando-se no fato das partículas serem originalmente fabricadas em pequeno tamanho (primários) ou resulta da quebra de partículas maiores (secundários). Essa distinção é útil para ajudar a indicar fontes potenciais e identificar medidas de mitigação para reduzir sua perda para o meio ambiente. Microlásticos primários incluem plásticos usados em moldagens, microesferas de formulação cosmética e nanopartículas de plástico utilizadas em uma variedade de processos industriais. *Pellets* esféricos ou cilíndricos com cerca de 5 milímetros de diâmetro são amplamente utilizados durante a fabricação de matérias plásticas e o transporte dessa matéria prima é comum (KERSHAW; ROCHMAN, 2015). Microlásticos de uso cosméticos substituíram os materiais esfoliantes naturais em produtos de limpeza facial, e atualmente são frequentemente utilizados pelos consumidores (FENDALL; SEWELL, 2009).

A denominação primário e secundário traz algumas discordâncias, como por exemplo, incluir fibras originadas por lavagem doméstica como microplásticos secundários, porque se fragmentam após o uso, ou indicá-las como fontes primárias, já que suas emissões são resultados da fragmentação antes de entrar no ambiente, sendo que depois podem ser degradadas e produzir partículas menores (SALVADOR CESA; TURRA; BARUQUE-RAMOS, 2017). As emissões de fibras plásticas originadas da lavagem de tecidos sintéticos são preocupantes. Avaliações de microplásticos nos sedimentos mostraram grande quantidade de poliéster e fibras acrílicas usadas nas roupas em lugares que recebem descarga de esgoto e próprio efluente de esgoto, mostrando que as fibras microplásticas encontradas no ambiente marinho podem ser derivadas do esgoto após a lavagem de roupas (BROWNE et al., 2011).

A densidade das micropartículas plásticas encontrados no ambiente varia. A forma, a abundância e a composição de microplásticos que estão no ambiente também variam de acordo com alguns fatores como localização, profundidade, habitat e topografia e as partículas em suspensão podem descer para sedimentos e voltarem para coluna d'água por bioturbação, ressuspensão ou fenômeno biodinâmico (SHARMA; CHATTERJEE, 2017). Além disso, as propriedades físicas dos polímeros são modificadas pela degradação e incrustação, cooperando na flutuação, suspensão ou na agregação ao sedimento (ZHANG, 2017). Análises da incrustação baseando-se também na sedimentação, crescimento do biofilme, nos perfis de profundidade do oceano, densidade da água, temperatura, salinidade e viscosidade mostram que as partículas flutuam, afundam ou oscilam verticalmente, dependendo do tamanho e da densidade da partícula (KOOI et al., 2017).

1.5 Contaminação associada aos microplásticos

Além dos potenciais efeitos adversos da ingestão dos próprios microplásticos, as respostas tóxicas também podem resultar da lixiviação de contaminantes inerentes dos microplásticos e poluentes estranhos aderidos, que dissociam no organismo (COLE et al., 2011).

Uma variedade de produtos químicos adicionais pode ser incorporada aos plásticos durante o processo de fabricação. Os aditivos que alteram a natureza final do plástico incluem estabilizadores, plastificantes, retardadores de chama, pigmentos e enchimentos. Eles não estão ligados à matriz polimérica e devido ao seu baixo peso molecular, podem se desagregar do polímero plástico (CROMPTON, 2007). Sendo assim, as taxas lentas de biodegradação

não significam que os polímeros e seus aditivos não sejam bioativos, os componentes de construção de monômeros do polímero podem migrar da matriz polimérica para compostos com os quais entram em contato (MOORE, 2008). Os plásticos de policarbonato, por exemplo, quando expostos aos sais na água do mar mostram a lixiviação acelerada do bisfenol A (SAJIKI; YONEKUBO, 2003). Além disso, devido à afinidade dos produtos químicos com sua superfície hidrofóbica, os plásticos também podem adsorver compostos da água do mar circundante (TEUTEN et al., 2009).

É extremamente difícil prever os riscos relacionados à exposição a plásticos e aos componentes químicos associados a eles, dada a vasta complexidade e variabilidade das combinações de produtos disponíveis, suas diversas utilizações e eventual distribuição ambiental (GALLOWAY, 2015). No entanto, à medida que os poluentes se dissociam ou lixiviam do plástico, podem penetrar nas células, interagir quimicamente com moléculas biológicas e interferir no sistema endócrino (TEUTEN et al., 2009). Se produtos químicos tóxicos se acumulam em espécies marinhas, eles podem ser transferidos para cadeia alimentar e inseridos nas dietas humanas (ENGLER, 2012).

Nesse contexto, os microplásticos, que são considerados biodisponíveis para os organismos em toda a cadeia alimentar, têm grande potencial de transferir os contaminantes. A absorção de contaminantes por organismos, além da ingestão também pode ocorrer por via inalatória e dérmica e a principal rota de transporte varia de acordo com o organismo e as propriedades físico-químicas do contaminante (TEUTEN et al., 2009).

Dentre os componentes usados em plásticos, são comuns: bisfenol A (BPA), éteres difenólicos polibromados (PBDE) e ftalatos, que possuem a capacidade de alterar o sistema endócrino, podendo funcionar como anti-andrógenos, estrógenos e perturbar a homeostase do hormônio da tireoide (TALSNESS et al., 2009). Já os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são produtos disponíveis no ambiente que aderem e se concentram na superfície hidrofóbica dos plásticos e incluem os bifenilos policlorados (PCB), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), pesticidas organoclorados, alquilfenóis (MATO et al., 2001; RIOS; MOORE; JONES, 2007; TEUTEN et al., 2007).

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são considerados os compostos orgânicos antropogênicos mais persistentes introduzidos no meio ambiente. Alguns desses são altamente tóxicos e apresentam uma ampla gama de efeitos crônicos, incluindo interrupção do sistema endócrino, mutagenicidade e carcinogenicidade. Além disso, são lipofílicos, podem acumular-se na cadeia alimentar, são quimicamente estáveis e, portanto, não são facilmente degradados no meio ambiente ou nos organismos. Exposição aos POPs no ambiente e/ou através da

cadeia alimentar, especialmente durante períodos críticos de vida, podem alterar o sistema imunológico, induzir a função anormal da tireoide, diminuir taxas de fertilidade e causar distúrbios nas características do sexo (RIOS; MOORE; JONES, 2007; TANABE, 2004).

1.6 Interações de microplásticos com a biota marinha

A poluição por plástico no ecossistema marinho tem efeitos nocivos à biota marinha e pode ser transferida ao longo da cadeia alimentar (SHARMA; CHATTERJEE, 2017). A acumulação de partículas microplásticas em invertebrados marinhos pode causar bloqueios ao longo do sistema digestivo, suprimindo a alimentação devido à saciedade. Alternativamente, a predação de invertebrados marinhos contaminados com microplásticos pode apresentar uma via de transferência de plástico ao longo da cadeia alimentar (WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013). Microplásticos já foram relatados em intestinos e/ou tecidos de várias espécies marinhas, incluindo algumas espécies comercialmente importantes como moluscos bivalves, crustáceos e peixes. A contaminação relatada em bivalves como mexilhões, moluscos e ostras, por exemplo, mostram que, como filtradores, esses organismos encontram os microplásticos suspensos na água que processam, filtrando e retendo as partículas, com possibilidade de transferi-las para o intestino e para o sistema circulatório (BROWNE et al., 2008). Devido às dificuldades práticas na separação de fragmentos microplásticos, filamentos e filmes de tecidos biológicos e sua posterior identificação, pesquisas nesse campo ainda estão em andamento (SANTILLO; MILLER; JOHNSTON, 2017).

Como exemplos de estudos que mostram as consequências da exposição de microplásticos em organismos marinhos é possível citar Cole et al. (2013), que avaliaram a ingestão desses materiais por zooplâncton e identificaram 13 táxons com capacidade de ingerir grânulos de poliestireno de 1,7 a 30,6 μm , com adesão à carapaça externa a aos apêndices do zooplâncton exposto. Kaposi et al. (2014) investigaram o efeito da ingestão de microplásticos em larvas marinhas de ouriço do mar e mostraram que em concentrações mais altas do que as encontradas no ambiente atualmente, a ingestão de microplástico pode afetar o crescimento larval. Também relacionado às altas concentrações de microplásticos, Lönnstedt e Eklöv (2016) mostraram que a exposição a determinadas concentrações de poliestireno (PS) inibe a eclosão, diminui taxas de crescimento e altera as preferências alimentares e comportamentos inatos das larvas do peixe *Perca fluviatilis*. Além disso, indivíduos que foram expostos a microplásticos não responderam as ameaças olfativas, aumentando a

probabilidade de serem predados. Ribeiro et al. (2017) notaram que a exposição a microplásticos poliestireno (PS) em tecidos do bivalve *Scrobicularia plana* teve efeitos sobre a capacidade antioxidante, dano ao DNA, neurotoxicidade e dano oxidativo. Quanto à investigação do destino das microfibras de corda de polipropileno de 1 a 5 mm ingeridas por caranguejo *Carcinus maenas*, verificou-se que os caranguejos que ingeriram alimentos contendo microfibras apresentaram um consumo reduzido e redução de energia disponível para o crescimento (WATTS et al., 2015).

Entre os relatos com espécies de interesse comercial, pode-se citar os mexilhões *Mytilus edulis* que expostos a fragmentos de microplásticos em água do mar tiveram as partículas transportadas do intestino para o sistema circulatório. As partículas pequenas foram mais abundantes que as partículas maiores evidenciando o aumento de potencial de acúmulo de partículas menores em tecidos (BROWNE et al., 2008). Em lagostins (*Nephrops norvegicus*) do mar de Clyde a ingestão de microplásticos foi alta e 83% dos 120 animais encontrados continham, principalmente, microfilamentos nos estômagos (MURRAY; COWIE, 2011).

Com relação à transferência trófica de microplásticos, a análise de mexilhões (*Mytilus edulis*) e caranguejos (*Carcinus maenas*), em que mexilhões foram expostos a microesferas de poliestireno e servidos de alimentos para caranguejos ocorreu evidente transferência trófica e transporte de partículas microplásticas para hemolinfa e tecidos de caranguejo (FARRELL; NELSON, 2013). A investigação realizada em uma cadeia alimentar com náuplios de artemias (*Artemia* sp.) e peixe zebra (*Danio rerio*) mostrou que partículas de microplásticos acumuladas nos náuplios foram transferidas para os peixes e partes das partículas ficaram retidas no intestino. O estudo indicou também que os POPs associados aos microplásticos podem ser passados para o intestino de peixes e posteriormente para o epitélio (BATEL et al., 2016).

1.7 Microplásticos associados ao sal de consumo humano de origem marinha

Estudos sobre presença de plásticos e microplásticos nos oceanos, suas características e potencial contaminação contribuem para a ampliação das investigações relacionadas ao tema. A extração do sal de origem marinha para a obtenção do sal de consumo humano, o sal de mesa, por exemplo, é comum e, nos últimos anos, houve um aumento de pesquisas que associam a poluição por microplásticos nos oceanos e sua presença nesses sais. Yang et al. (2015) verificaram a presença de microplásticos em 15 marcas de sais produzidas na China,

sendo 5 delas de origem marinha e encontraram 550-681 MPs/kg de sal de origem marinha. Com prevalectimento de fibras e fragmentos, as partículas variaram de 45 µm a 4,3 mm e eram compostas em maior parte por tereftalato de polietileno (PET), seguido de polietileno (PE). Em outra análise, Karami et al. (2017) extraíram partículas maiores que 149 µm de 17 marcas de sais originados de 8 países, sendo a maioria dos sais de origem marinha. Os microplásticos estavam ausentes em uma marca de sal, enquanto as outras continham entre 1 a 10 MPs/kg de sal, com tamanho médio de 515 µm. A identificação da composição polimérica mostrou o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) como plásticos mais comuns. Os fragmentos foram a principal forma de microplásticos (63,8%), seguido de filamentos (25,6%) e filmes (10,6%). Nesse estudo concluiu-se uma baixa ingestão humana de partículas dos sais (máximo de 37 partículas por indivíduo por ano), mas destaca que para compreender melhor os riscos para a saúde, associados ao consumo de sal, é necessário um maior desenvolvimento em protocolos de extração para isolar partículas antropogênicas menores que 149 µm.

No estudo de Iñiguez, Conesa e Fullana (2017) foram consideradas 21 amostras de sais produzidos e comercializados na Espanha, em maior parte, sais marinhos com algumas amostras antes do processo de embalagem. Encontrou-se um conteúdo de 50 a 280 MPs/Kg de microplásticos nos sais de origem marinha. A análise da abundância e natureza dos microplásticos destacou o polietileno tereftalato (PET) como polímero mais comum, seguido de polipropileno (PP) e polietileno (PE). As fibras encontradas variaram de 30 µm a 3,5 mm e apresentavam cores preta, vermelha, azul, branca e transparente. Nesse estudo há um alerta sobre a estimativa de consumo de partículas plásticas e mostra que um consumidor médio de sal na Espanha pode ingerir aproximadamente 510 partículas de plástico por ano, além da possibilidade das partículas chegarem ao homem através dos alimentos vindos do mar, como peixes e mexilhões. Na análise de 5 marcas comerciais de sais de origem marinha da Turquia (GÜNDOĞDU, 2018) foram encontradas $46 \pm 12,6$ item/Kg de microplásticos, destacando fibras, fragmentos e filmes entre 20 µm e 5 mm. Poliuretano (PU), tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamida 6 (PA-6) e policloreto de vinila (PVC) foram os plásticos mais encontrados. O estudo cita a possível relação da presença de grandes áreas urbanas próximas aos locais de extração do sal.

Em outro estudo recente, Renzi e Blašković (2018) analisaram 11 diferentes marcas de sais de origem marinha, sendo 6 marcas italianas e 5 de origem croata. Foram encontradas partículas microplásticas entre 4 -2100 µm (nos sais italianos) e 15-4628 µm (sais croatas), variando em 1,6-8,2 itens/Kg nos sais italianos e 13,5-19,8 itens/Kg nos sais croatas de

microplásticos e outras impurezas. Espuma, material tubular, fragmentos, fibras, grânulos, e emaranhado plástico estão entre os tipos mais comuns das impurezas.

Concluindo, Seth e Shriwastav (2018) analisaram 8 marcas comerciais de sal de origem marinha da Índia, incluindo uma de sal marinho e encontraram microplásticos em todas elas em uma concentração de 63,76 µg/Kg de sal, sendo a maior parte das fibras menores que 2000 µm e 80% de fragmentos menores que 500 µm. Poliésteres (incluindo tereftalato de polietileno - PET), polietileno (PE), poliamida (PA) e poliestireno (PS) foram os plásticos mais encontrados. As informações mostradas nos estudos estão resumidas na tabela 1.

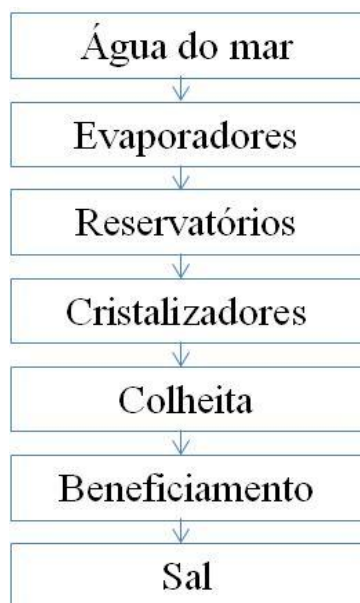
1.8 Produção do sal de origem marinha no Brasil

O sal de origem marinha é obtido através do bombeamento da água para evaporadores expostos ao sol; processo que ocorre nas chamadas salinas, por meio de uma série de reservatórios de concentrações interligados. Nesses reservatórios a água do mar flui e evapora devido ao vento e à energia solar, tornando-se cada vez mais salgada nos sucessivos reservatórios. No fluxo, os compostos de baixa solubilidade em relação ao cloreto de sódio precipitam e pouco antes da saturação da água com cloreto de sódio, a salmoura flui várias vezes para dentro de reservatórios de cristalização, onde a evaporação continua e o líquido acima do sal é removido periodicamente (DAVIS, 2000). A salmoura então é transferida aos cristalizadores para drenagem da água, sendo o sal coletado, e submetido a diferentes processos físicos para a comercialização (IÑIGUEZ; CONESA; FULLANA, 2017) (figura 1), além da possibilidade de ser moído ou refinado.

Tabela 1 - Estudos sobre microplásticos em sais de origem marinha.

Estudos	Origem dos sais marinhos	Marcas amostradas	Quantidade de microplásticos	Polímeros plásticos mais comuns	Variação de tamanho	Cores comuns	Tipos
SETH e SHRIWASTAV (2018)	Índia	8	103±39-56±49 MPs/Kg	Poliésteres, incluindo tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), poliamida (PA) e poliestireno (PS)	Fibras menores que 2000 µm, fragmentos menores 1 mm	Marrom, preto-acinzentado, roxo	Fibras e fragmentos
RENZI e BLAŠKOVIĆ (2018)	Itália e Croácia	11	1,6-8,2 itens de impurezas e MPs por grama (sais italianos) e 13,5-19,8 itens por g (sais croatas)	Polipropileno (PP)	4 -2100 µm (sais italianos) e 15-4628 µm (Sais croatas)	Preto, cinza, azul, laranja, marrom, verde, rosa, amarelo, violeta, branco	Fragmentos, fibras, filmes, espuma, grânulos
GÜNDOĞDU (2018)	Turquia	5	16-84 MPs/Kg	Poliuretano (PU), tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamida 6 (PA-6) e policloreto de vinila (PVC)	20 µm- 5 mm		Fibras, fragmentos, filmes
IÑIGUEZ; CONESA e FULLANA (2017)	Espanha	16	50-280 MPs/Kg de sal	Polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e polietileno (PE)	30 µm - 3,5 mm	Pretas, vermelhas, azuis, brancas e transparentes	Fibras
KARAMI et al. (2017)	Austrália, França, Japão, Malásia, Portugal, África do Sul	14	1-10 MPs/kg	Polipropileno (PP) polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), poliisopreno/poliestireno (PS), poliacrilonitrila (PAN), poliamida-6 (PA6)	160-980 µm		Fragmentos, filamentos, filmes
YANG et al. (2015)	China	5	550-681 MPs/kg	Tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE) e celofane (CP)	45 µm - 4,3 mm		Fragmentos, fibras, pellets/grânulos, lâminas/filmes

Figura 1 - Esquema do processo de produção de sal



As setas indicam a sequência do processamento para a produção de sal a partir de sua captação no mar.
Fonte: Autor.

No Brasil, a costa norte do Estado do Rio Grande do Norte apresenta como uma de suas principais características a ocupação das fronteiras de seus estuários por grandes empresas produtoras de sal, com cidades diretamente relacionadas a essa atividade. A localização dessas empresas nos estuários dos principais rios deve-se a um conjunto de fatores ambientais, como clima semiárido, altas temperaturas (maiores que 28°C), baixas precipitações (menor que 800 mm/ano) e altas taxas de evaporação; aliados à disponibilidade de água. As características providas pelo ecossistema do entorno das salinas também são aproveitadas pelas populações locais para pesca, por exemplo (ROCHA; COSTA; M A LUCENA FILHO, 2009).

As salinas em atividade no Brasil situam-se no Rio Grande do Norte, com 95% da produção total, Rio de Janeiro, com 3%, seguido por Ceará com 1,6% e Piauí, com 0,1%. A produção nacional de sal marinho em 2015 foi estimada em 6,2 Mt, sendo que a produção nacional de sal gema e sal marinho desse ano foi estimada em 7,7 Mt. Com relação ao consumo interno do sal nacional, o setor da indústria de cloro-soda consumiu 2 Mt (26%), participando com 1,5 Mt de sal-gema e 500 mil toneladas de sal marinho; a indústria de rações animais, 2,4 Mt (32%), alimentação humana estimado em 1 Mt (11%), indústria alimentícia, 200 mil toneladas (2,6%); a indústria de papel e celulose 18%. Demais atividades (frigoríficos, curtumes, indústrias têxtil e farmacêutica, prospecção de petróleo e tratamento

d'água) responderam com 10,4% do consumo nacional (BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2018).

Considerando a presença de microplásticos nos sais marinhos analisados e a associação desses microplásticos aos oceanos nos estudos supracitados, conjuntamente com a grande produção e consumo desse produto no Brasil, considera-se de suma importância investigar as características desse sal, a presença de microplásticos e também de outros resíduos (matéria orgânica e inorgânica) que podem compor as partículas insolúveis em amostras de sais produzidos em salinas brasileiras, de forma a contribuir para o conhecimento acerca da extensão da problemática envolvendo o consumo e descarte do lixo no mar, suas implicações para o bioma marinho e conseqüentemente para a saúde humana; visto tratar-se de um produto amplamente utilizado em nossa alimentação.

1.9 Identificação de microplástico por espectroscopia

Sendo espectroscopia, o estudo da luz com a matéria, técnicas espectroscópicas são comuns para identificar partículas microplásticas em diferentes amostras ambientais (LÖDER et al., 2015) A espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) são comumente utilizadas na identificação dessas partículas e foram utilizadas nos estudos referentes a microplásticos em sais de origem marinha.

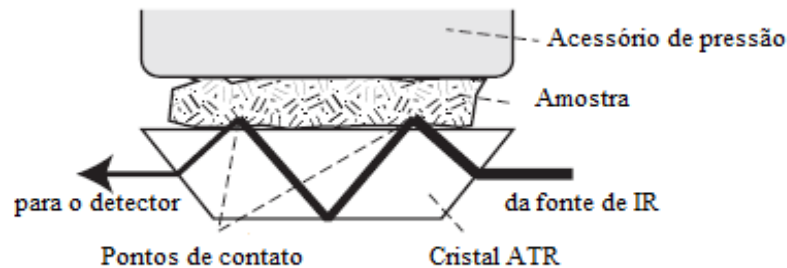
De acordo com a mecânica quântica, uma molécula tem níveis de energia discretos para movimentos eletrônicos, vibrações moleculares e rotações moleculares. Se a molécula é irradiada por ondas eletromagnéticas que vão da luz ultravioleta às micro-ondas, a molécula absorve as energias das ondas eletromagnéticas e passa por uma transição de um estado mais baixo de energia para outro estado de maior energia. Tal transição, absorvendo a energia de uma onda eletromagnética (ou um fóton) deve satisfazer certas condições e somente as transições permitidas dão origem a absorções das ondas eletromagnéticas, incluindo radiação infravermelha. Neste sentido, os espectros de absorção no infravermelho, juntamente com os espectros de Raman e os espectros inelásticos de dispersão de nêutrons constituem o espectro vibracional (TASUMI, 2014).

A espectroscopia Raman e no infravermelho (FT-IR) são técnicas vibracionais complementares (ARAÚJO et al., 2018; KÄPPLER et al., 2016), as bandas que possuem fortes intensidades Raman em muitos casos têm intensidades de infravermelho fracas, e vice-versa. (KÄPPLER et al., 2016; RIBEIRO-CLARO; NOLASCO; ARAÚJO, 2017). E

geralmente ambas são necessárias para medir completamente os modos vibracionais de uma molécula. Embora as vibrações possam estar ativas tanto em Raman quanto no infravermelho, essas duas formas de espectroscopia surgem a partir de diferentes processos e diferentes regras de seleção. Em geral, a espectroscopia Raman é melhor em vibrações simétricas de grupos não polares, enquanto a espectroscopia no infravermelho é melhor nas vibrações assimétricas de grupos polares. A espectroscopia no infravermelho e a Raman envolvem o estudo da interação da radiação com vibrações moleculares, mas diferem na maneira pela qual a energia do fóton é transferida para a molécula, alterando seu estado vibracional. A espectroscopia no infravermelho mede as transições entre os níveis de energia vibracional molecular como resultado da absorção da radiação infravermelha média. Já a espectroscopia Raman é um evento de dispersão de luz inelástica de dois fótons (LARKIN, 2011).

Como a espectroscopia no infravermelho funciona com a radiação infravermelha excitando as interações moleculares ao entrar em contato com a amostra, as vibrações resultantes dessa interação dependem da composição e estrutura molecular da substância e são específicas do comprimento de onda (LÖDER; GERDTS, 2015). A reflexão total atenuada (ATR) é uma das técnicas de amostragem mais populares de espectroscopia FT-IR. Essa técnica de reflectância utiliza o acessório micro-ATR que é empregado e se conecta à objetiva do microscópio de infravermelho. Uma vez estabelecido o contato entre a amostra e o elemento ATR, o espectro de IR é medido (Figura 2). O espectro resultante é típico daquele obtido usando qualquer acessório ATR (LARKIN, 2011). Quando a radiação infravermelha entra em contato com certos materiais cristalinos com alto índice de refração a radiação é refletida internamente. A reflectância também cria uma onda de curta duração que se estende ligeiramente além a superfície do cristal ATR produzindo um espectro infravermelho na superfície do material. O índice de refração do cristal ATR influencia a extensão que a onda penetrará na amostra. Quanto menor o índice de refração, maior a profundidade de penetração. Seleneto de zinco (ZnSe) e germânio (Ge) tem índices de refração pequenos (THOMPSON, 2018) e são comuns no equipamento.

Figura 2 - Representação da medição de uma amostra pela técnica ATR.



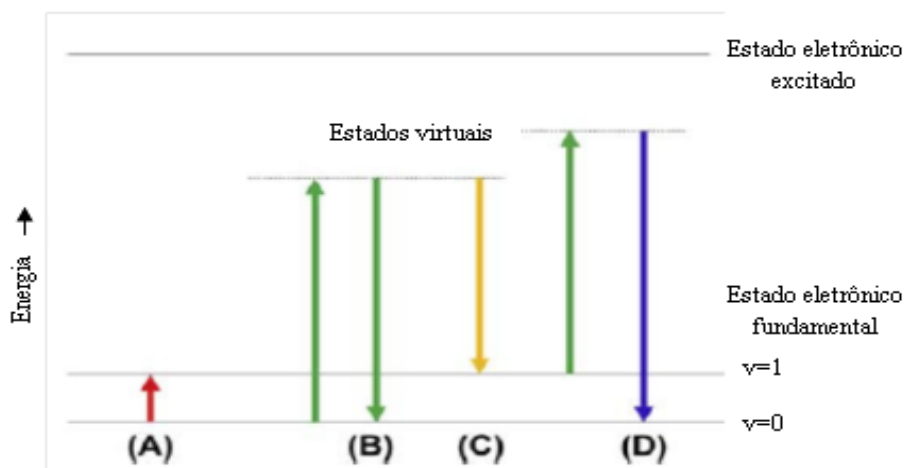
Na medição o feixe infravermelho passa pelo cristal ATR e interage com a amostra que é pressionada na superfície de cristal por um acessório de pressão. Fonte: adaptado de (RENNER, SCHMIDT e SCHRAM (2017).

Na espectroscopia Raman a amostra é irradiada com uma fonte de laser monocromática. A interação da luz do laser com as moléculas e átomos da amostra resulta em diferenças na frequência da luz retroespalhada quando comparada à frequência do laser de irradiação, sendo este chamado de desvio Raman que leva a espectros específicos de uma substância (LÖDER; GERDTS, 2015).

Em medidas de espectroscopia de infravermelho para a absorção ocorrer, a energia da radiação incidente deve corresponder a diferença de energia entre o nível vibracional fundamental e excitado (figura 3A). A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento inelástico da luz. Para induzir o processo de espalhamento Raman, a amostra é irradiada com luz monocromática de energia maior que a diferença entre o estado fundamental e o estado vibracional excitado ($v = 0-1$) e a descrição do processo pressupõem a absorção do fóton incidente leva a um estado de energia virtual a partir do qual o fóton espalhado é emitido instantaneamente. Os fótons incidentes podem ser espalhados elasticamente (espalhamento de Rayleigh - figura 3B) ou inelasticamente (espalhamento Raman - figura 3C-D). A diferença de energia entre os fótons incidentes e dispersos inelasticamente ($v-v_0$) é chamada de desvio Raman e corresponde à mesma diferença de energia explorada/penetrada diretamente pela absorção de IR. Quando os fótons dispersos são tem energia menor do que os incidentes, os desvios observados são negativos e correspondem aos desvios Stokes (figura 3C). Deslocamentos anti-stokes (figura 3D) correspondem a mudanças $v-v_0$ positivas, uma vez que o nível inicial é $v=1$ ou maior. Usualmente o espectro

Raman é registrado apenas na região de Stokes, pois a região anti-stokes possui menor sensibilidade (RIBEIRO-CLARO; NOLASCO; ARAÚJO, 2017).

Figura 3 - Representação dos processos de absorção, difusão de Rayleigh e espalhamento Raman.



(A) Processo de absorção, (B) Difusão de Rayleigh, (C) e (D) Espalhamento Raman. $v=0$ corresponde ao nível vibracional fundamental e $v=1$ corresponde ao nível vibracional excitado de um modo normal ativo em Raman. Fonte: adaptado de RIBEIRO-CLARO, NOLASCO e ARAÚJO (2017).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a presença de partículas insolúveis e microplásticos em sais de consumo humano e de origem marinha comercializados no Brasil.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a metodologia mais adequada para o atual estudo;
- Determinar as características das partículas insolúveis encontradas no sal refinado e no sal grosso;
- Determinar os principais polímeros que constituem os microplásticos encontrados nas partículas insolúveis desses sais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

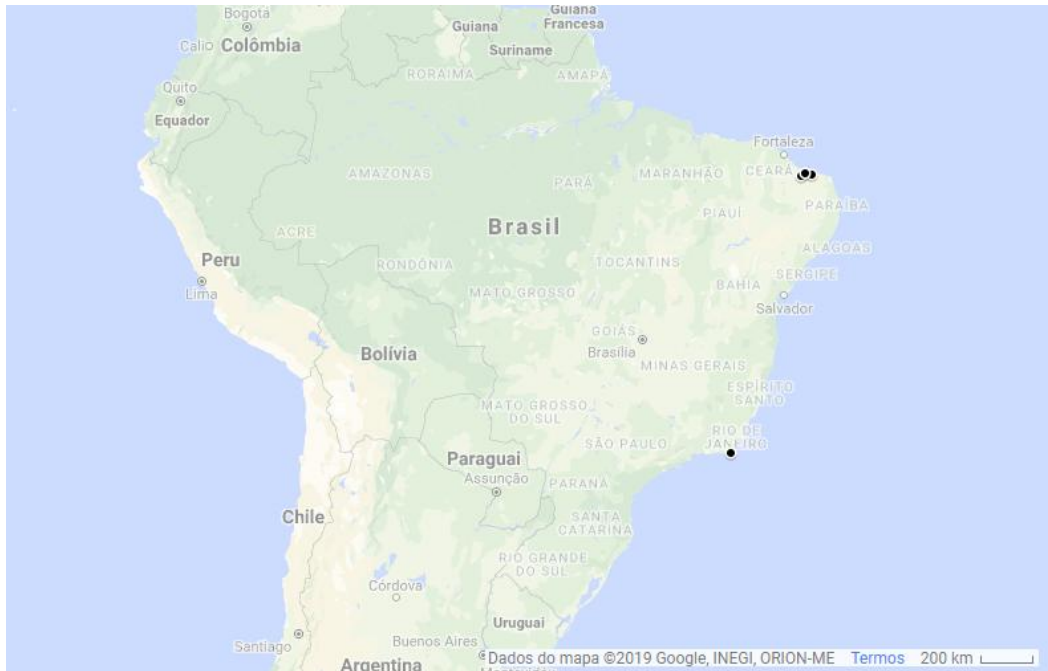
3.1 Caracterização das amostras

O atual estudo contempla a avaliação de 17 marcas de sais de origem marinha produzidas no país, sendo que em 8 delas foram analisados sais refinados (compreendendo sal refinado e moído) e grossos, totalizando na avaliação de 25 sais. As marcas utilizadas estavam disponíveis em mercados da região sudeste e foram adquiridas durante 2017 e 2018. A tabela 2 indica a nomenclatura usada para cada marca e o tipo de sal amostrado. A figura 4 mostra os locais das salinas produtoras dos sais analisados e a tabela 3, logo abaixo, aponta os locais de produção dos sais utilizados e quantas marcas foram avaliadas de cada produtor, demonstrando a relação entre produtor e marcas de sais marinhos no Brasil.

Tabela 2 - Nomenclatura utilizada para cada marca de sal e tipo de sal analisado.

Nomenclatura para a marca	Tipo de sal analisado
A	Grosso e refinado
B	Refinado
C	Grosso e refinado
D	Grosso e refinado
E	Grosso e refinado
F	Refinado
G	Refinado
H	Grosso e refinado
I	Grosso e refinado
J	Refinado
K	Refinado
L	Grosso e refinado
M	Grosso e refinado
N	Refinado
O	Refinado
P	Grosso
Q	Grosso

Figura 4 - Locais de produção dos sais amostrados no estudo.



Os pontos representam os locais de produção de sais marinhos no Brasil. Fonte: Google Maps.

Tabela 3 - Relação entre produtor e marcas de sais marinhos utilizados no estudo

Região	Produtor	Quantidade de marcas produzidas analisadas no estudo
Mossoró (RN)	1	2
Mossoró (RN)	2	5
Mossoró (RN)	3	5
Mossoró (RN)	4	2
Areia Branca (RN)	5	7
Areia Branca (RN)	6	1
Macau (RN)	7	1
Cabo Frio (RJ)	8	2

3.2 Preparação das amostras

Os estudos publicados anteriormente utilizaram metodologias próprias, sendo que os mais recentes muitas vezes basearam-se nas metodologias anteriores, sem seguir um protocolo específico. O atual estudo baseou-se nessas metodologias e buscou a forma de análise mais adequada e acessível.

Cada amostra de sal das 25 avaliadas, foram separadas em 4 réplicas. As amostras, primeiramente preparadas com 250g, tiveram o peso readequado considerando a facilidade de

filtração em água destilada e aspecto do filtro após a filtração, totalizaram em 125g (metade de 250g) e 62,5g (metade de 125g) de sal. Os exemplares foram diluídos em garrafas de vidro com 1 litro de água destilada e aquecidos a 70/75°C em agitador com placa aquecedora por cerca de 20 minutos para completa solubilização da mistura. A mistura, imediatamente transferida para um papel de filtro de fibra de vidro com tamanho de poro de 1,6 μm (GF/A, 47 mm de diâmetro) passou por filtragem a vácuo e o papel com os resíduos insolúveis foram mantidos em placa de Petri para secagem completa e posterior análise em microscópio. O papel de filtro foi pesado antes e após a filtragem.

3.3 Controle de contaminação

A fim de evitar contaminação com partículas de microplásticos presentes no ambiente, os experimentos foram realizados minimizando ao máximo a interação com materiais plásticos. Béqueres e recipientes utilizados foram preferencialmente de vidro e sempre mantidos fechados com papel alumínio. Todos os materiais passaram por lavagem com água destilada antes do uso e os experimentos, realizados em cabine de fluxo laminar. O filtro controle foi utilizado para todas as marcas e seu peso aferido antes e após a filtragem com água destilada. Após a secagem, esse também foi examinado em microscópio.

3.4 Observação e análise de partículas insolúveis

As micropartículas retidas no filtro passaram por análise em microscópio ZEISS Axio Vert.A1 com observação em ocular de 20X e aquisição de 10 imagens de 565,98 μm X 425,15 μm de campos aleatórios. 3 dos campos foram explorados com o uso do software ImageJ (1.51j8, National Institutes of Health) para contagem, caracterização, atribuição da área e diâmetro de Feret das partículas do campo.

As análises estatísticas para verificar diferenças significativas entre: (1) pesos (g/Kg) das partículas com relação ao tipo e/ou marca de sal, (2) partículas/Kg com relação ao tipo e/ou marca de sal, (3) distribuições de área das partículas (μm^2) com relação ao tipo e/ou marca de sal, (4) distribuições do diâmetro de Feret das partículas (μm) com relação ao tipo e/ou marca de sal foram realizadas pelo teste não paramétrico de Conover-Iman. O teste não paramétrico de Wilcoxon-Mann-Whitney foi utilizado para verificar diferenças significativas entre distribuição de área (μm^2) e tipo de sal, e distribuição de diâmetro de Feret (μm) e tipo de sal considerando o total de partículas de todas as marcas de sais analisadas.

3.5 Identificação de partículas de microplásticos

A identificação de algumas partículas retidas no filtro foi realizada pelo microscópio de infravermelho BRUKER Hyperion 2000 (figura 5) localizado no laboratório Multiusuários de Análises Químicas do Instituto de Química (IQ) da UNESP Campus de Araraquara/SP. As partículas foram analisadas em modo de refletância total atenuada (ATR FT-IR) principalmente com espectros entre a faixa espectral de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ com resolução espectral de 8 cm^{-1} e 64 *scans* para cada partícula.

Figura 5 - Espectrômetro VERTEX 70 FT-IR equipado com o microscópio HYPERION 2000 FT-IR.



Fonte: Página do Instituto de Química - UNESP Araraquara. Disponível em:
<<https://www.iq.unesp.br/#!/laboratorios-multiusuarios/lab-multiusuario-de-analises-quimicas---nova/>>

A identificação complementar foi realizada no espectrômetro Raman HORIBA iHR550 equipado com laser de 514nm Ar+ (figura 6) do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar. As partículas selecionadas foram analisadas principalmente com os espectros variando de $400\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$ em 15 aquisições de 10 ciclos.

Figura 6 - Espectrômetro HORIBA iHR550.



Fonte: Autor.

4. RESULTADOS

4.1 Avaliação da presença de partículas insolúveis

A pesagem do filtro antes do uso para a filtragem da mistura de sal e água destilada (sem resíduos) e após a filtragem e secagem (com resíduos) possibilitou a mensuração do peso das partículas insolúveis para cada marca e tipo de sal. Conjuntamente, a observação em microscópio do filtro e aquisição de imagens, viabilizou a contagem e mensuração da área e do diâmetro de Feret das partículas insolúveis por marca e tipo de sal. A tabela 4 mostra a média (M), a mediana (ME), o desvio padrão (DP) e o erro padrão (EP) considerando o peso das partículas (g/Kg), a quantidade de partículas (partículas/Kg), a área das partículas (μm^2) e o diâmetro de Feret das partículas (μm) por marca e tipo de sal.

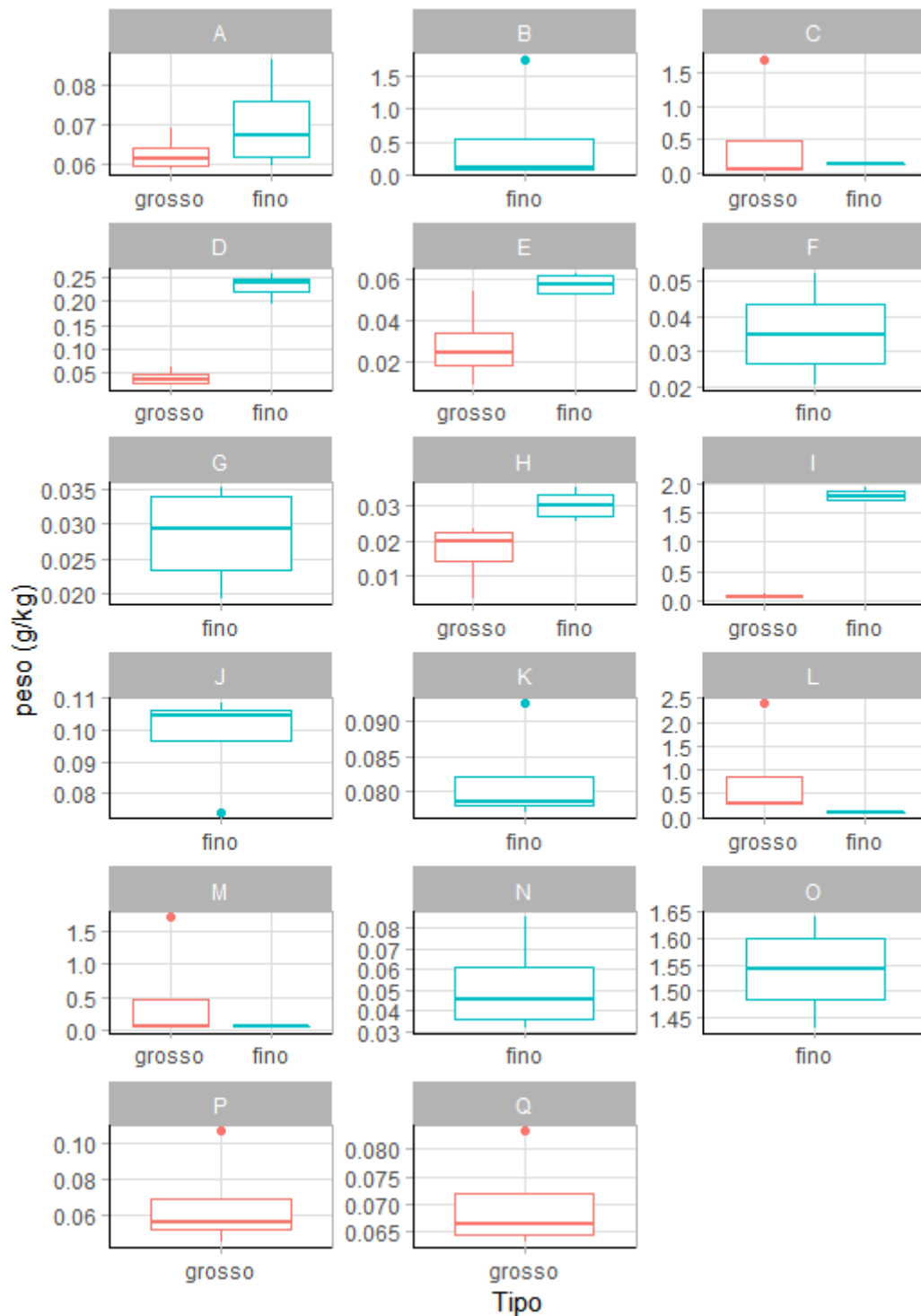
A figura 7 destaca a relação entre peso (g/Kg) das partículas insolúveis e tipo de sal amostrado através dos *boxplots* de cada uma das 25 marcas de sais analisadas categorizadas em sal refinado (fino) e sal grosso. As marcas de sal refinado e grosso que apresentaram maiores pesos de partículas insolúveis nos filtros foram: I fino ($1,82 \pm 0,10$ g/Kg) e O fino ($1,54 \pm 0,09$ g/Kg), L grosso ($0,82 \pm 1,06$ g/Kg) e M grosso ($0,47 \pm 0,84$ g/Kg). E as marcas que apresentaram menores pesos de partículas insolúveis nos filtros foram: H fino ($0,03 \pm 0,005$ g/Kg) e G fino ($0,03 \pm 0,01$ g/Kg), H grosso ($0,02 \pm 0,01$ g/Kg) e E grosso ($0,02 \pm 0,03$ g/Kg) (tabela 4). A média de material insolúvel encontrada foi de $0,32 \pm 0,57$ g/Kg nos sais refinados e $0,21 \pm 0,27$ g/Kg nos sais grossos.

Nas marcas que apresentaram sal refinado e sal grosso, nota-se que o sal grosso exhibe, na maior parte das marcas (A, D, E, H e I), medianas mais baixas do que no sal refinado, indicando um menor peso de partículas insolúveis nos filtros. Já as marcas C, L e M apresentaram medianas mais altas do que no sal refinado, ou seja, maior peso de partículas insolúveis no filtro. A partir da tabela 5 que mostra as diferenças significativas de acordo os valores de p obtidos ($p < 0,05$) pelo teste de Conover-Iman para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando o peso (g/Kg), nota-se que as marcas C, D, E, I mostraram diferenças significativas na comparação de pesos de partículas insolúveis de sal refinado e grosso.

Tabela 4 - Média (M), mediana (ME), desvio padrão (DP) e erro padrão (EP) considerando o peso das partículas (g/Kg), a quantidade de partículas (partículas/Kg), a área das partículas (μm^2) e o diâmetro de Feret das partículas (μm) por marca e tipo de sal.

Marca	M- Peso	ME- Peso	DP - Peso	EP - Peso	M - Partículas	ME - Partículas	DP - Partículas	EP - Partículas	M - Área da partícula	ME - Área da partícula	DP - Área da partícula	EP - Área da partícula	M - Diâmetro de Feret	ME - Diâmetro de Feret	DP - Diâmetro de Feret	EP- Diâmetro de Feret
A_grosso	0,06	0,06	0,005	0,002	3118	3108	718,35	359,17	74,36	11,38	463,69	11,74	7,44	4,68	15,60	0,40
A_fino	0,07	0,07	0,01	0,01	5020	5344	1315,08	657,54	61,10	11,03	358,03	10,11	6,81	4,73	10,16	0,29
B_fino	0,51	0,11	0,83	0,42	3508	3344	614,47	307,24	91,84	12,80	399,78	13,50	8,67	5,18	12,31	0,42
C_grosso	0,46	0,06	0,83	0,41	2550	2548	248,76	124,38	62,59	9,51	379,55	10,63	6,72	4,34	10,94	0,31
C_fino	0,12	0,12	0,01	0,005	8040	8248	708,89	354,45	32,27	8,90	189,58	4,23	5,65	4,14	8,78	0,20
D_grosso	0,04	0,04	0,02	0,01	1458	1448	141,82	70,91	145,26	18,78	1056,54	39,13	10,12	6,00	14,93	0,55
D_fino	0,23	0,24	0,03	0,01	372	368	45,96	22,98	233,61	22,31	957,58	99,30	12,51	7,23	18,48	1,92
E_grosso	0,03	0,02	0,02	0,01	916	900	79,60	39,80	330,35	46,41	1926,88	90,04	16,18	9,77	28,32	1,32
E_fino	0,06	0,06	0,01	0,003	1000	952	170,58	85,29	292,76	22,41	1383,21	61,86	15,51	6,69	32,59	1,46
F_fino	0,04	0,03	0,01	0,01	1068	1064	52,86	26,43	144,29	15,81	651,38	28,19	10,99	5,58	21,21	0,92
G_fino	0,03	0,03	0,01	0,004	812	792	120,00	60,00	200,89	18,71	725,04	35,98	13,04	6,10	21,34	1,06
H_grosso	0,02	0,02	0,01	0,005	774	744	133,45	66,72	267,56	46,43	788,14	40,06	16,46	9,26	23,10	1,17
H_fino	0,03	0,03	0,005	0,002	1470	1484	73,72	36,86	165,07	22,55	759,00	28,00	11,89	6,97	16,53	0,61
I_grosso	0,06	0,06	0,03	0,02	1906	1812	369,41	184,71	118,31	11,67	664,60	21,53	8,87	4,90	13,64	0,44
I_fino	1,82	1,81	0,10	0,05	7848	7568	1046,22	523,11	68,99	8,85	591,81	13,36	6,53	4,24	11,55	0,26
J_fino	0,10	0,10	0,02	0,01	4868	4816	274,77	137,39	126,44	8,92	1463,53	41,95	7,47	4,20	25,08	0,72
K_fino	0,08	0,08	0,01	0,004	4604	4672	950,65	475,33	73,23	8,68	451,31	13,30	7,40	4,24	16,45	0,48
L_grosso	0,82	0,30	1,06	0,53	4132	4208	1238,97	619,48	62,34	10,00	296,32	9,22	7,19	4,54	10,80	0,34
L_fino	0,10	0,11	0,01	0,01	7312	6808	1317,91	658,95	196,44	8,88	5691,70	133,12	8,30	4,25	76,05	1,78
M_grosso	0,47	0,05	0,84	0,42	1794	1772	206,29	103,14	580,37	13,73	8722,39	291,23	14,18	5,33	110,61	3,69
M_fino	0,06	0,05	0,01	0,01	2908	3028	697,81	348,90	53,97	8,70	429,99	11,28	6,34	4,14	16,28	0,43
N_fino	0,05	0,05	0,02	0,01	1410	1420	276,69	138,35	150,95	12,99	955,63	35,99	10,84	5,08	30,28	1,14
O_fino	1,54	1,54	0,09	0,05	1406	1480	228,93	114,47	120,09	13,34	586,46	22,12	10,44	5,35	20,24	0,76
P_grosso	0,07	0,06	0,03	0,01	968	896	275,20	137,60	184,27	17,72	890,76	40,49	13,38	6,14	37,39	1,70
Q_grosso	0,07	0,07	0,01	0,005	2336	2376	349,26	174,63	141,36	10,59	1096,38	32,08	9,20	4,71	20,70	0,61

Figura 7 - Relação entre peso (g/Kg) das partículas insolúveis e tipo de sal por marca.



Os *boxplots* em vermelho representam os sais grossos amostrados e os *boxplots* em azul, os sais refinados (finos) amostrados. A altura dos *boxplots* refere-se ao primeiro (parte inferior) e terceiro quartil (parte superior), e seu interior compreende 50% dos dados obtidos, sendo a linha que secciona o *boxplot*, a mediana. A semirreta que liga o primeiro quartil estende-se até valor mínimo e tem 25% dos dados e a semirreta que liga o terceiro quartil estende-se até o valor máximo e apresenta os outros 25% dos dados. Os círculos são *outliers* (valores fora dos 95% da distribuição).

Tabela 5 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando o peso (g/Kg) das partículas de acordo com o teste de Conover-Iman.

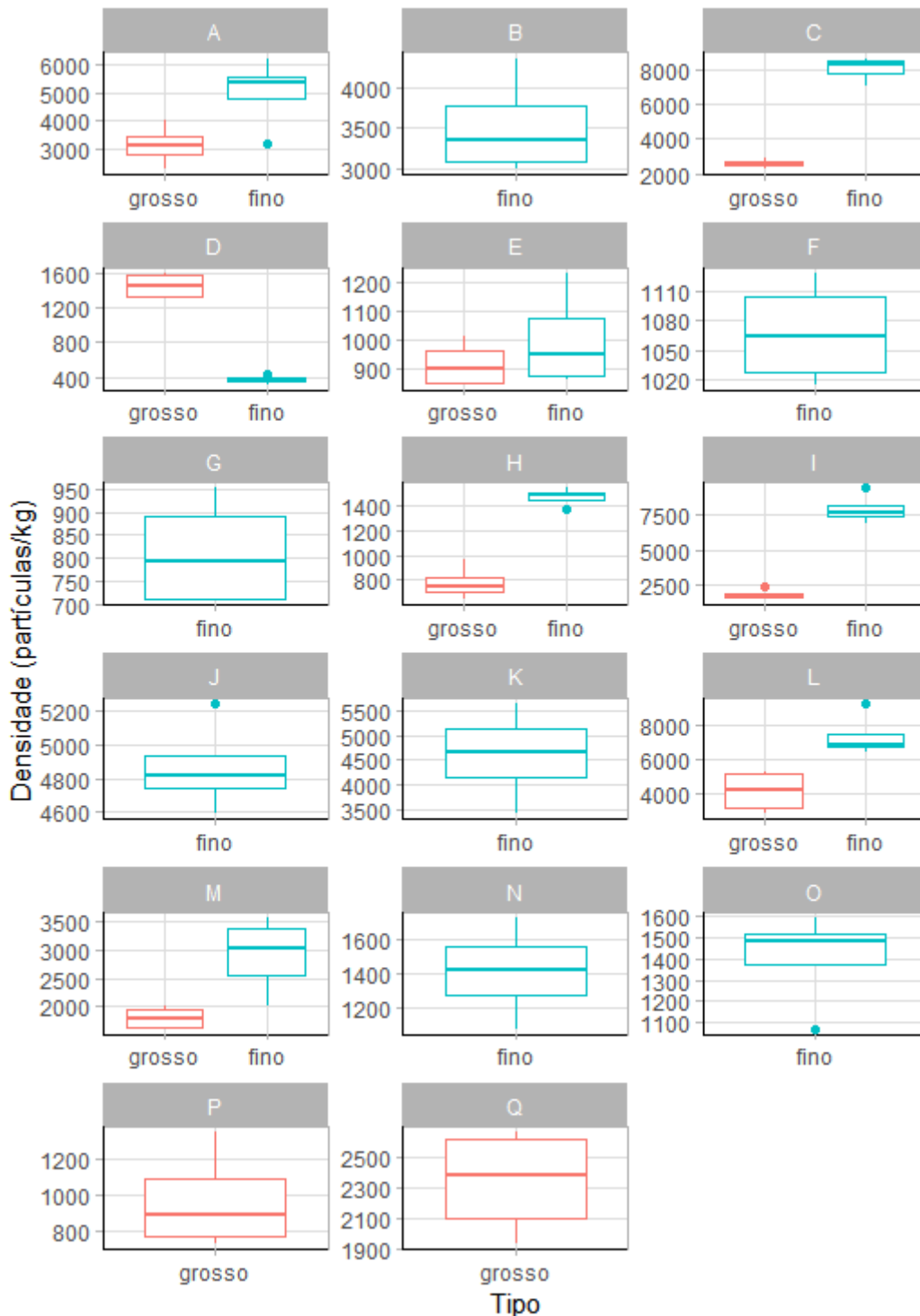
	A_grosso	A_fino	B_fino	C_grosso	C_fino	D_grosso	D_fino	E_grosso	E_fino	F_fino	G_fino	H_grosso	H_fino	I_grosso	I_fino	J_fino	K_fino	L_grosso	L_fino	M_grosso	M_fino	N_fino	O_fino	P_grosso
A_fino		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_fino	0,0256391		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_grosso			0,04456	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_fino	0,0112286	0,04456		0,020743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_grosso		0,029	0,00016		5,1E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_fino	0,0020783	0,00994		0,004058		5,53E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_grosso	0,0073588	0,00151	3,3E-06	0,003946	8,8E-07		8,2E-08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_fino			0,00614		0,00242		0,00035	0,02954	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F_fino	0,0250106	0,00586	1,7E-05	0,014064	5,3E-06		5,7E-07			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G_fino	0,0059755	0,00116	2,5E-06	0,003097	6,7E-07		6,4E-08		0,02501	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_grosso	0,000644	9,8E-05	1,3E-07	0,000316	4,2E-08		5,3E-09		0,00856	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_fino	0,0102144	0,0021	5,1E-06	0,005546	1,4E-06		1,3E-07		0,04085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_grosso			0,00783		0,0081		0,00047	0,02455			0,02074	0,002764	0,03216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_fino	0,0000483	0,00032	0,04776	0,000101		7,07E-08		1,6E-09	6,2E-06	8,1E-09	1,4E-09	1,67E-10	2,3E-09	8,7E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J_fino						0,000452		9,6E-06	0,01444	5,4E-05	7,3E-06	5,09E-07	1,5E-05	0,01862	0,02278	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_fino						0,000388		8,4E-05		0,00043	6,5E-05	4,96E-06	0,00013		0,00454	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L_grosso	0,0003546	0,0021		0,000749		7,16E-07		1,1E-08	5,4E-05	6,4E-08	9E-09	9,27E-10	1,6E-08	7,2E-05		0,02252	-	-	-	-	-	-	-	-
L_fino	0,0284739			0,048876		0,000186		3,8E-06	0,00702	2E-05	2,9E-06	1,52E-07	5,5E-06	0,00893	0,0438		-	-	-	-	-	-	-	-
M_grosso			0,02628		0,01145		0,0021	0,00722		0,02455	0,00586	0,000533	0,00994		5E-05		0,000365	0,029	-	-	-	-	-	-
M_fino			0,00539		0,00208		0,00031	0,03396			0,02847	0,004173	0,04535		5,3E-06	0,01248		4,79E-05	0,00598	-	-	-	-	-
N_fino			0,00185		0,00063		8,1E-05					0,011448			1,3E-06	0,00454	0,02278	1,13E-05	0,00208	-	-	-	-	-
O_fino	0,0003156	0,00191		0,000644		6,33E-07		9,5E-09	4,8E-05	5,9E-08	8,1E-09	9,27E-10	1,4E-08	6,3E-05			0,00037		0,0003206	4,1E-05	9,6E-06	-	-	
P_grosso			0,02196		0,00911		0,00167	0,00911		0,02954	0,00736	0,000828	0,01248		3,8E-05	0,04535		0,00029	0,0241				0,00025	-
Q_grosso						0,022782	0,01325	0,00104		0,00429	0,0008	6,71E-05	0,00156		0,00045			0,002953					0,00259	-

A figura 8 mostra a relação entre quantidade de partículas (partículas/Kg) e tipo de sal amostrado através dos *boxplots* de cada uma das 25 marcas de sais analisadas categorizadas em sal refinado (fino) e sal grosso.

As marcas de sal refinado e grosso que apresentaram maiores quantidades de partículas insolúveis nos filtros foram: C fino ($8040 \pm 708,89$ partículas/Kg) e I fino ($7848 \pm 1046,22$ partículas/Kg), L grosso ($4132 \pm 1238,97$ partículas/Kg) e A grosso ($3118 \pm 718,35$ partículas/Kg). E as marcas que apresentaram menores quantidades de partículas insolúveis nos filtros foram: D fino ($372 \pm 45,96$ partículas/Kg) e G fino ($812 \pm 120,00$ partículas/Kg), H grosso ($774 \pm 133,45$ partículas/Kg) e E grosso ($916 \pm 79,60$ partículas/Kg) (tabela 4). A média de partículas insolúveis encontrada foi de $3443 \pm 2696,54$ partículas/Kg nos sais refinados e $1995 \pm 1069,72$ partículas/Kg nos sais grossos.

Nas marcas que apresentaram sal refinado e sal grosso, nota-se que o sal grosso exhibe, na maior parte das marcas (A, C, E, H, I, L e M), medianas mais baixas do que o sal refinado, indicando uma menor quantidade de partículas insolúveis nos filtros. Já a marca D apresentou mediana mais alta do que no sal refinado, ou seja, maior número de partículas insolúveis no filtro. A partir da tabela 6 que mostra as diferenças significativas de acordo os valores de p obtidos ($p < 0,05$) pelo teste de Conover-Iman para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando partículas/Kg, nota-se que as marcas A, C, D, H, I, L, e M mostraram diferenças significativas na comparação da quantidade de partículas/Kg de partículas insolúveis de sais refinados e grossos, sendo que apenas a marca E não apresentou diferença significativa na comparação entre partículas insolúveis contidas no sal refinado e sal grosso.

Figura 8 - Relação entre quantidade de partículas (partículas/Kg) das partículas insolúveis e tipo de sal por marca



Os *boxplots* em vermelho representam os sais grossos amostrados e os *boxplots* em azul, os sais refinados (finos) amostrados. A altura dos *boxplots* refere-se ao primeiro (parte inferior) e terceiro quartil (parte superior), e seu interior compreende 50% dos dados, sendo a linha que secciona o *boxplot*, a mediana. A semirreta que liga o primeiro quartil estende-se até valor mínimo e tem 25% dos dados e a semirreta que liga o terceiro quartil estende-se até o valor máximo e apresenta os outros 25% dos dados. Os círculos são *outliers* (valores fora dos 95% da distribuição).

Tabela 6 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando a quantidade partículas (partículas/Kg) de acordo com o teste de Conover-Iman.

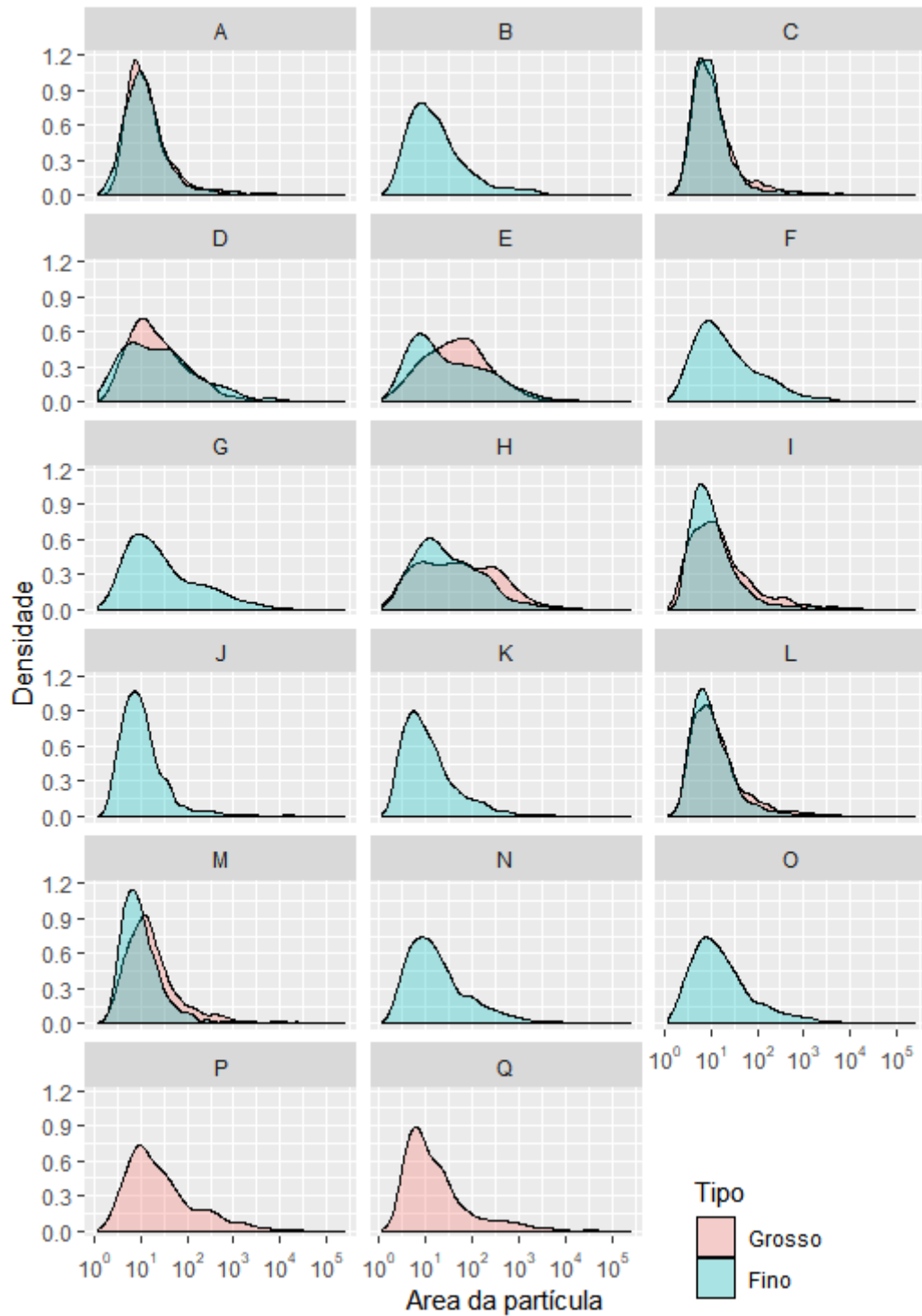
	A_grosso	A_fino	B_fino	C_grosso	C_fino	D_grosso	D_fino	E_grosso	E_fino	F_fino	G_fino	H_grosso	H_fino	I_grosso	I_fino	J_fino	K_fino	L_grosso	L_fino	M_grosso	M_fino	N_fino	O_fino	P_grosso
A_fino	0,001313	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_fino		0,015823	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_grosso		4,34E-06	0,015823	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_fino	9,37E-09	0,002782	3,60E-07	9,08E-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_grosso	9,37E-09	4,90E-15	2,29E-10	6,64E-06	1,58E-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_fino	3,82E-22	4,23E-27	1,53E-23	1,54E-19	1,39E-30	1,26E-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_grosso	3,27E-17	7,52E-23	8,73E-19	2,69E-14	2,61E-27	2,04E-05	0,004832	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_fino	2,18E-15	3,21E-21	5,82E-17	2,21E-12	5,21E-26	0,000717	0,0002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F_fino	1,63E-13	1,42E-19	3,93E-15	1,81E-10	1,60E-24	0,01376	4,82E-06	0,048976	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G_fino	6,28E-19	2,57E-24	2,09E-20	5,14E-16	1,65E-28	4,99E-07	-	-	-	0,004154	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_grosso	2,68E-19	1,23E-24	9,67E-21	2,06E-16	1,19E-28	2,07E-07	-	-	0,033395	0,002172	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_fino	1,04E-08	5,47E-15	2,57E-10	7,36E-06	1,74E-20	-	1,13E-10	1,85E-05	0,00066	0,012874	4,50E-07	1,86E-07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_grosso	0,000317	5,09E-10	1,38E-05	0,033395	8,20E-16	0,009618	1,26E-15	3,59E-10	2,64E-08	1,67E-06	5,65E-12	2,21E-12	0,010342	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_fino	1,84E-08	0,004491	6,93E-07	1,88E-11	-	2,82E-20	1,39E-30	4,20E-27	8,93E-26	2,74E-24	2,45E-28	1,65E-28	3,09E-20	1,59E-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J_fino	0,004154	-	0,0040464	1,85E-05	0,000853	2,43E-14	1,40E-26	3,17E-22	1,29E-20	6,28E-19	9,41E-24	4,41E-24	2,69E-14	2,65E-09	0,001422	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_fino	0,00657	-	-	3,40E-05	0,000602	4,90E-14	2,20E-26	5,57E-22	2,29E-20	1,18E-18	1,65E-23	7,92E-24	5,48E-14	5,23E-09	0,000853	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L_grosso	-	-	-	0,001008	1,52E-05	3,52E-12	5,99E-25	2,09E-20	1,07E-18	7,27E-17	6,05E-22	2,93E-22	3,95E-12	3,23E-07	2,78E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L_fino	2,90E-07	0,025791	9,03E-06	3,23E-10	-	3,71E-19	7,50E-30	2,77E-26	8,57E-25	2,70E-23	1,80E-27	9,53E-28	4,10E-19	2,43E-14	-	0,009618	0,006105	0,000291	-	-	-	-	-	-
M_grosso	0,000219	3,23E-10	9,03E-06	0,025791	5,14E-16	0,012874	1,95E-15	5,71E-10	4,17E-08	2,54E-06	9,08E-12	3,52E-12	0,01376	-	1,03E-15	1,68E-09	3,30E-09	2,07E-07	1,54E-14	-	-	-	-	-
M_fino	-	0,000418	-	-	2,11E-09	4,17E-08	1,41E-21	1,46E-16	9,70E-15	7,75E-13	2,57E-18	1,07E-18	4,67E-08	0,001008	4,17E-09	0,001422	0,002356	0,033395	6,59E-08	0,000717	-	-	-	-
N_fino	3,30E-09	1,77E-15	7,88E-11	2,54E-06	6,49E-21	-	3,59E-10	5,08E-05	0,001546	0,025791	1,35E-06	5,55E-07	-	0,004832	1,18E-20	8,68E-15	1,72E-14	1,23E-12	1,42E-19	0,00657	1,48E-08	-	-	-
O_fino	2,37E-09	1,26E-15	5,51E-11	1,85E-06	4,76E-21	-	5,09E-10	6,83E-05	0,002001	0,031579	1,85E-06	7,71E-07	-	0,003858	8,84E-21	6,10E-15	1,22E-14	8,61E-13	1,05E-19	0,005219	1,04E-08	-	-	-
P_grosso	2,91E-16	5,13E-22	7,23E-18	2,63E-13	1,24E-26	0,000136	0,001008	-	-	-	-	-	0,000124	3,30E-09	1,93E-26	2,12E-21	3,91E-21	1,54E-19	1,54E-25	5,23E-09	1,26E-15	0,000317	0,000418	-
Q_grosso	0,035575	4,99E-07	0,003565	-	8,61E-13	5,08E-05	1,31E-18	2,94E-13	2,38E-11	1,88E-09	4,90E-15	1,95E-15	5,60E-05	-	1,76E-12	2,30E-06	4,34E-06	0,000165	3,01E-11	-	-	2,04E-05	1,52E-05	2,80E-12

A figura 9 mostra os gráficos de distribuição de área das partículas insolúveis (μm^2) através dos gráficos de cada uma das 25 marcas de sais analisadas categorizadas em sal refinado (fino) e sal grosso.

As marcas de sal refinado e grosso que apresentaram médias de áreas maiores foram: E fino ($292,76 \pm 1383,21 \mu\text{m}^2$) e D fino ($233,61 \pm 957,58 \mu\text{m}^2$), M grosso ($580,37 \pm 8722,39 \mu\text{m}^2$) e E grosso ($330,35 \pm 1926,88 \mu\text{m}^2$). E as marcas de sal refinado e grosso que apresentaram médias de áreas menores foram: C fino ($32,27 \pm 189,58 \mu\text{m}^2$) e M fino ($53,97 \pm 429,99 \mu\text{m}^2$), L grosso ($62,34 \pm 296,32 \mu\text{m}^2$) e C grosso ($62,59 \pm 379,55 \mu\text{m}^2$) (tabela 4). A média das áreas de partículas insolúveis encontrada foi de $134,13 \pm 74,10 \mu\text{m}^2$ nos sais refinados e $196,68 \pm 160,94 \mu\text{m}^2$ nos sais grossos.

Nas marcas que apresentaram sal refinado e sal grosso, nota-se que o sal grosso exhibe, na maior parte das marcas (E, H, I e M e menos evidenciado em C e L), um deslocamento para a direita, indicando uma maior área de parte das partículas insolúveis nos filtros em comparação com as partículas do sal refinado. A partir da tabela 7 que mostra as diferenças significativas de acordo os valores de p obtidos ($p < 0,05$) pelo teste de Conover-Iman para comparação entre as marcas e tipos de sais considerando área das partículas, nota-se que as marcas C, D, E e I mostraram diferenças significativas na comparação das medianas das áreas das partículas insolúveis de sal refinado e sal grosso.

Figura 9 - Distribuição de área das partículas insolúveis (μm^2) por marca.



Os gráficos em vermelho representam as distribuições das partículas insolúveis dos sais grossos amostrados e os gráficos em azul, as distribuições das partículas insolúveis dos sais refinados (finos) amostrados. Escala observada em log.

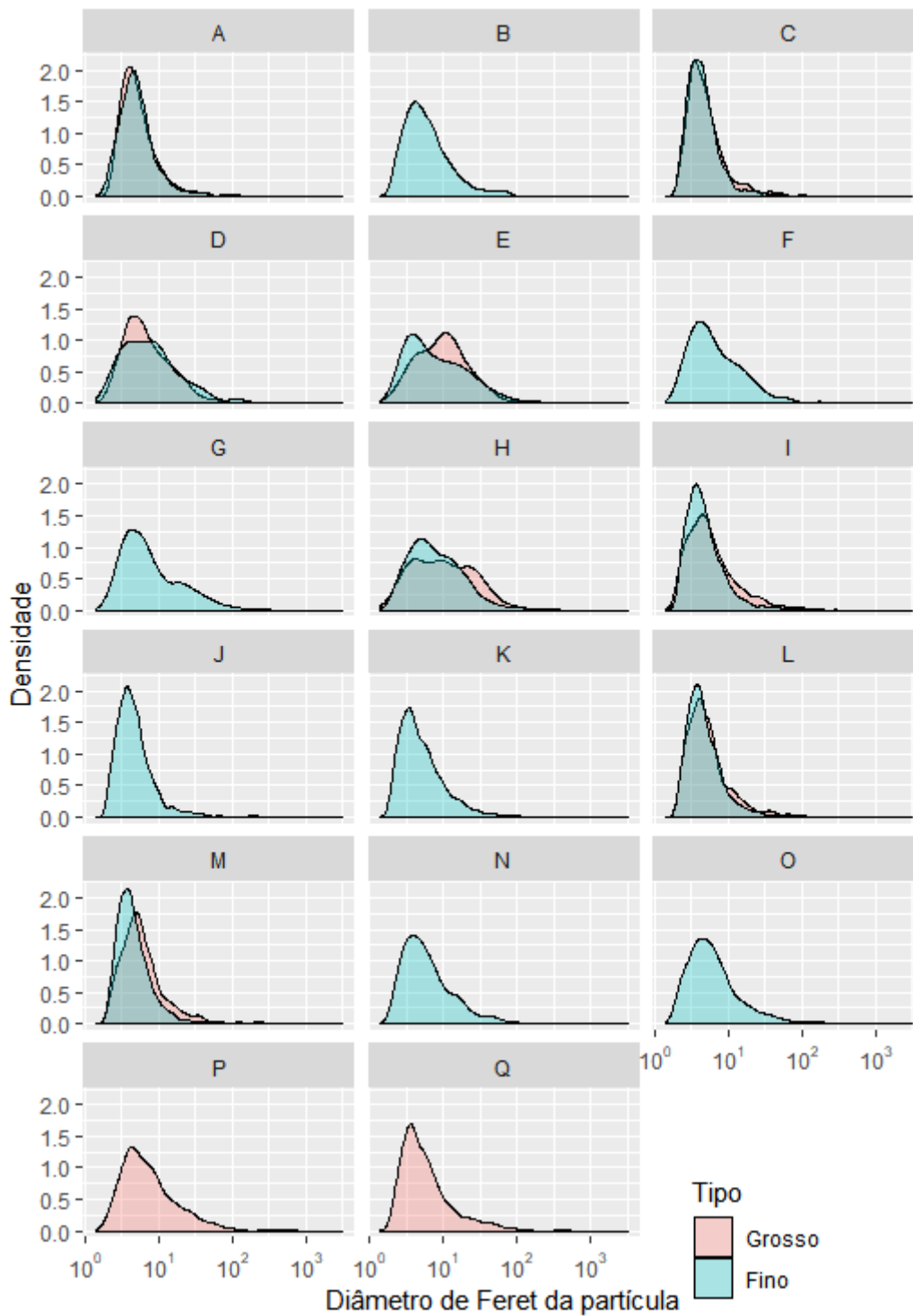
Tabela 7 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando a distribuição das áreas da partícula (μm^2) de acordo com o teste de Conover-Iman.

	A_grosso	A_fino	B_fino	C_grosso	C_fino	D_grosso	D_fino	E_grosso	E_fino	F_fino	G_fino	H_grosso	H_fino	I_grosso	I_fino	J_fino	K_fino	L_grosso	L_fino	M_grosso	M_fino	N_fino	O_fino	P_grosso
A_fino		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_fino	0,02569		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_grosso			0,04456	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_fino	0,01129	0,04456		0,00743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_grosso		0,029	0,00016		5,1E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_fino	0,00078	0,00994		0,00408		5,53E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_grosso	0,00739	0,00151	3,3E-06	0,00946	8,8E-07		8,2E-08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_fino			0,00614		0,00242		0,00085	0,029542	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F_fino	0,025011	0,00886	1,7E-05	0,014064	5,3E-06		5,7E-07		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G_fino	0,008975	0,00116	2,5E-06	0,00097	6,7E-07		6,4E-08		0,02501	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_grosso	0,000644	9,8E-05	1,3E-07	0,000816	4,2E-08		5,3E-09		0,00856	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_fino	0,010214	0,0021	5,1E-06	0,005546	1,4E-06		1,3E-07		0,04085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_grosso			0,00783		0,0081		0,00047	0,024552			0,00074	0,002764	0,003216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_fino	4,83E-05	0,00032	0,04776	0,000101		7,07E-08		1,57E-09	6,2E-06	8,1E-09	1,4E-09	1,67E-10	2,3E-09	8,7E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J_fino						0,000452		9,55E-06	0,01444	5,4E-05	7,3E-06	5,09E-07	1,5E-05	0,01862	0,02278	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_fino						0,000088		8,35E-05		0,00043	6,5E-05	4,96E-06	0,00013		0,00454	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L_grosso	0,000855	0,0021		0,000749		7,16E-07		1,07E-08	5,4E-05	6,4E-08	9E-09	9,27E-10	1,6E-08	7,2E-05			0,02252	-	-	-	-	-	-	-
L_fino	0,028474			0,048876		0,000186		3,83E-06	0,00702	2E-05	2,9E-06	1,52E-07	5,5E-06	0,00893	0,0438			-	-	-	-	-	-	-
M_grosso			0,02628		0,01145		0,0021	0,007217		0,02455	0,00886	0,000633	0,00994		5E-05			0,000865	0,029	-	-	-	-	-
M_fino			0,00539		0,000208		0,00081	0,003959		0,02847	0,004173	0,04535		5,3E-06	0,01248			4,79E-05	0,00898	-	-	-	-	-
N_fino			0,00185		0,00063		8,1E-05				0,011448			1,3E-06	0,00454	0,02278		1,13E-05	0,00018			-	-	-
O_fino	0,000316	0,00191		0,000644		6,33E-07		9,49E-09	4,8E-05	5,9E-08	8,1E-09	9,27E-10	1,4E-08	6,3E-05			0,02087		0,0003206	4,1E-05	9,6E-06	-	-	
P_grosso			0,02196		0,00911		0,00167	0,009106		0,02954	0,00736	0,000828	0,01248		3,8E-05	0,04535		0,00029	0,0241				0,00025	-
Q_grosso						0,022782	0,01325	0,001042		0,00429	0,0008	6,71E-05	0,00156					0,002953						0,00259

A figura 10 mostra os gráficos de distribuição de diâmetro de Feret (μm) das partículas insolúveis através dos gráficos de cada uma das 25 marcas de sais analisadas categorizadas em sal refinado (fino) e sal grosso.

As marcas de sal refinado e grosso que apresentaram partículas/Kg com médias de diâmetro de Feret maiores foram: E fino ($15,51 \pm 32,59 \mu\text{m}$) e G fino ($13,04 \pm 21,34 \mu\text{m}$), H grosso ($16,46 \pm 23,10 \mu\text{m}$) e E grosso ($16,18 \pm 28,32 \mu\text{m}$). E as marcas de sal refinado e grosso que apresentaram médias de diâmetros de Feret menores foram: C fino ($5,65 \pm 8,78 \mu\text{m}$) e M fino ($6,34 \pm 16,28 \mu\text{m}$), C grosso ($6,72 \pm 10,94 \mu\text{m}$) e L grosso ($7,19 \pm 10,80 \mu\text{m}$) (tabela 4). A média das áreas de partículas insolúveis encontrada foi de $9,49 \pm 2,93 \mu\text{m}$ nos sais refinados e $10,97 \pm 3,75 \mu\text{m}$ nos sais grossos.

Nas marcas que apresentaram sal refinado e sal grosso, nota-se, que o sal grosso exhibe, na maior parte das marcas (E, H, I e M e menos evidenciado em C e L), um deslocamento para a direita, indicando um maior diâmetro de Feret de parte das partículas insolúveis nos filtros em comparação com as partículas do sal refinado, como já visualizado com relação à área das partículas. A partir da tabela 8 que mostra as diferenças significativas de acordo os valores de p obtidos ($p < 0,05$) pelo teste de Conover-Iman para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando o diâmetro de Feret da partícula, nota-se que as marcas C, D, E e I, mostraram diferenças significativas na comparação das mediana do diâmetro de Feret das partículas de insolúveis de sal refinado e grosso.

Figura 10 - Distribuição de diâmetro de Feret das partículas insolúveis (μm) por marca.

Os gráficos em vermelho representam as distribuições das partículas insolúveis dos sais grossos amostrados e os gráficos em azul, as distribuições das partículas insolúveis dos sais refinados (finos) amostrados. Escala observada em log.

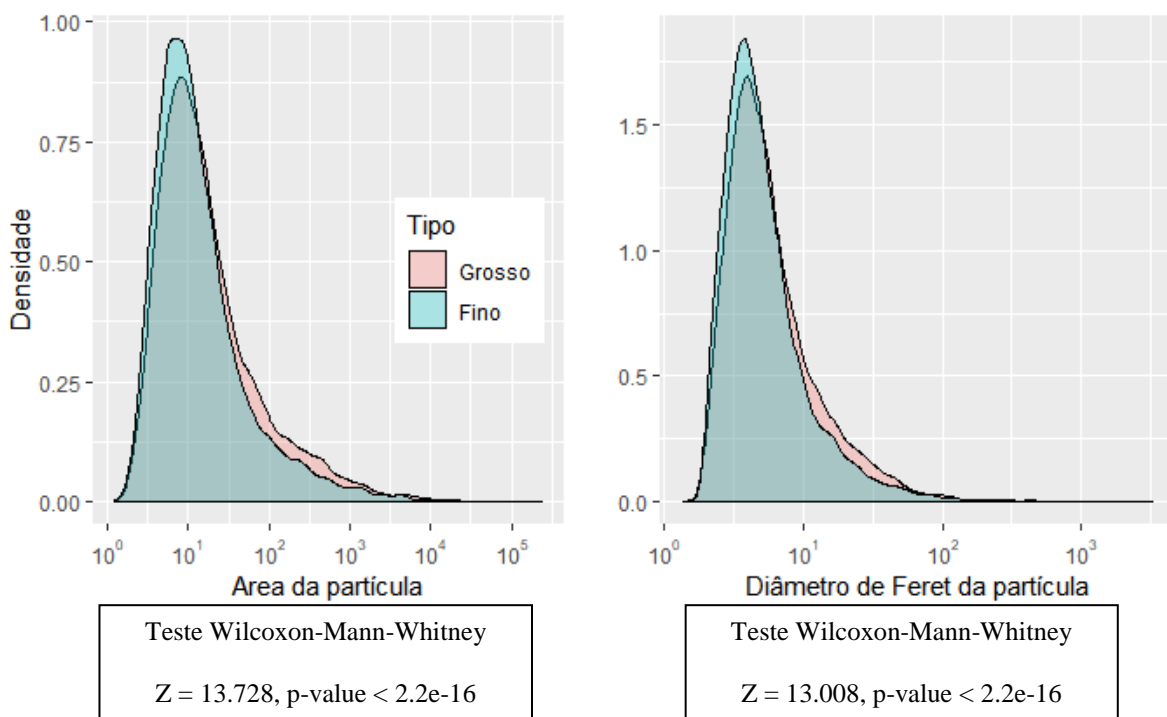
Tabela 8 - Valores significativos de p ($p < 0,05$) para comparações entre as marcas e tipos de sais considerando a distribuição de diâmetro de Feret (μm) de acordo com o teste de Conover-Iman.

	A_grosso	A_fino	B_fino	C_grosso	C_fino	D_grosso	D_fino	E_grosso	E_fino	F_fino	G_fino	H_grosso	H_fino	I_grosso	I_fino	J_fino	K_fino	L_grosso	L_fino	M_grosso	M_fino	N_fino	O_fino	P_grosso
A_fino		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_fino	0,025639		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_grosso			0,04456	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_fino	0,011229	0,04456		0,020743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_grosso		0,029	0,00016		5,10E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_fino	0,002078	0,00994		0,004058		5,53E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_grosso	0,007359	0,00151	3,25E-06	0,003946	8,84E-07		8,23E-08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E_fino			0,00614		0,00242		0,00085	0,029542	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F_fino	0,025011	0,00586	1,72E-05	0,014064	5,28E-06		5,67E-07		0,08699	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G_fino	0,005975	0,00116	2,46E-06	0,003097	6,72E-07		6,41E-08		0,02501	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_grosso	0,000644	9,82E-05	1,30E-07	0,000316	4,18E-08		5,32E-09		0,00856	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_fino	0,010214	0,0021	5,06E-06	0,006546	1,42E-06		1,30E-07		0,04085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_grosso			0,00783		0,0031		0,00047	0,024552			0,02074	0,002764	0,03216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I_fino	4,83E-05	0,00032	0,04776	0,000101		7,07E-08		1,57E-09	6,22E-06	8,09E-09	1,37E-09	1,67E-10	2,32E-09	8,67E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J_fino						0,000452		9,55E-06	0,01444	5,39E-05	7,34E-06	5,09E-07	1,53E-05	0,01862	0,02278	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_fino						0,003038		8,35E-05		0,00043	6,52E-05	4,96E-06	0,00013		0,00454	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L_grosso	0,000355	0,0021		0,000749		7,16E-07		1,07E-08	5,39E-05	6,41E-08	8,95E-09	9,27E-10	1,61E-08	7,22E-05			0,02252	-	-	-	-	-	-	-
L_fino	0,028474			0,048876		0,000186		3,83E-06	0,00702	2,08E-05	2,90E-06	1,52E-07	5,53E-06	0,00893	0,0438			-	-	-	-	-	-	-
M_grosso			0,02628		0,01145		0,0021	0,007217		0,02455	0,00686	0,000633	0,00994		4,96E-05			0,00037	0,029	-	-	-	-	-
M_fino			0,00539		0,00208		0,00031	0,033959		0,02847	0,004173	0,04535		5,28E-06	0,01248			4,79E-05	0,00598	-	-	-	-	-
N_fino			0,00185		0,00063		8,12E-05					0,011448			1,33E-06	0,00454	0,02278	1,13E-05	0,00208	-	-	-	-	-
O_fino	0,000316	0,00191		0,000644		6,33E-07		9,49E-09	4,83E-05	5,89E-08	8,09E-09	9,27E-10	1,41E-08	6,34E-05			0,02037			0,0003206	4,07E-05	9,55E-06	-	-
P_grosso			0,02196		0,00911		0,00167	0,009106		0,02954	0,00736	0,000828	0,01248		3,79E-05	0,04535		0,00029	0,0241				0,00025	-
Q_grosso						0,022782	0,01325	0,001042		0,00429	0,0008	6,71E-05	0,00156		0,00045			0,00295					0,00259	-

A figura 11 mostra gráficos da distribuição de área das partículas (μm^2) e diâmetro de Feret (μm) do total de partículas considerando todas as marcas de sais analisadas.

O teste de Wilcoxon-Mann-Whitney mostrou que há diferença significativa entre as medianas dos valores totais para área das partículas com relação ao sal grosso e sal refinado. O teste também indicou diferença significativa entre as medianas dos valores totais para o diâmetro de Feret com relação ao sal grosso e sal refinado.

Figura 11 - Distribuição de área das partículas (μm^2) e diâmetro de Feret das partículas (μm) considerando todas as marcas de sais.

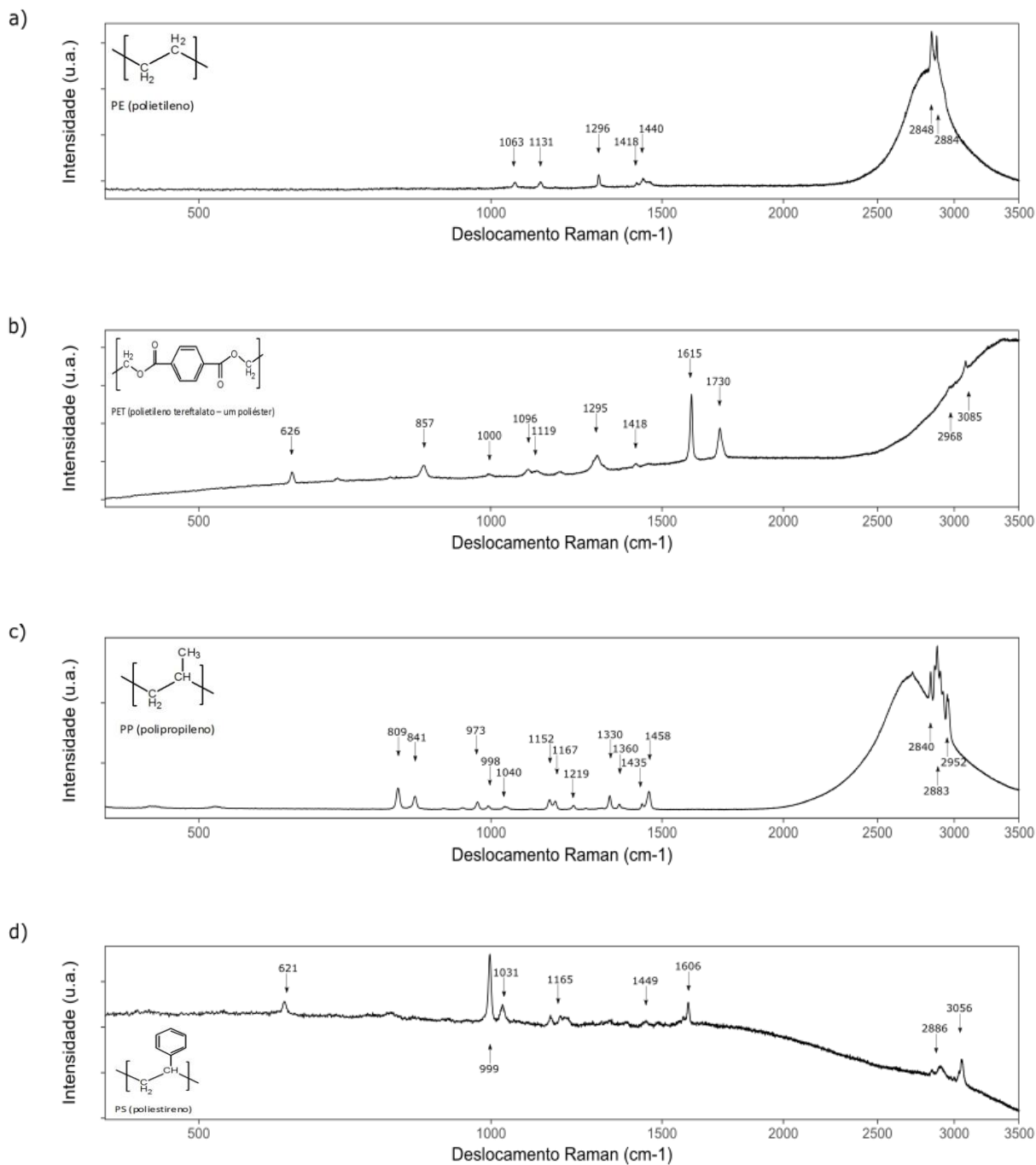


Os gráficos em vermelho representam as partículas insolúveis dos sais grossos amostrados e os gráficos em azul, as partículas insolúveis dos sais refinados (finos) amostrados. Escala observada em log. As caixas abaixo dos gráficos apresentam os valores do teste de Wilcoxon-Mann-Whitney.

4.2 Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia Raman

A figura 12 exhibe os espectros Raman dos plásticos comerciais amostrados antes das análises de partículas insolúveis aleatórias presentes nos sais. Os espectros dos plásticos possuem como principais polímeros: o polietileno - PE (amostrado de uma das embalagens de sal - figura 12a), polietileno tereftalato - PET (amostrados de uma garrafa de suco - figura 12b), polipropileno - PP (amostrado de uma tampa de recipiente de produto de limpeza - figura 12c) e o poliestireno - PS (amostrado de uma embalagem - figura 12d). As bandas encontradas nas amostras de plásticos (amostras de polímeros comerciais) estão em conformidade com as bandas representativas desses polímeros puros encontradas na literatura (ANDREASSEN, 1999; BOERIO; BAHL; MCGRAW, 1976; GALL et al., 1972; LIANG; KRIMM, 1958) e encontram-se indicadas pelas setas nas figuras e apresentadas na tabela 9.

Figura 12 - Espectros Raman das amostras de plásticos comerciais.



(a) polietileno - PE, (b) polietileno tereftalato - PET, (c) polipropileno - PP, (d) poliestireno - PS. As setas (\rightarrow) indicam as bandas representativas das amostras de plásticos comerciais. À esquerda dos espectros encontram-se as fórmulas estruturais do PE, PET, PP e PS, respectivamente.

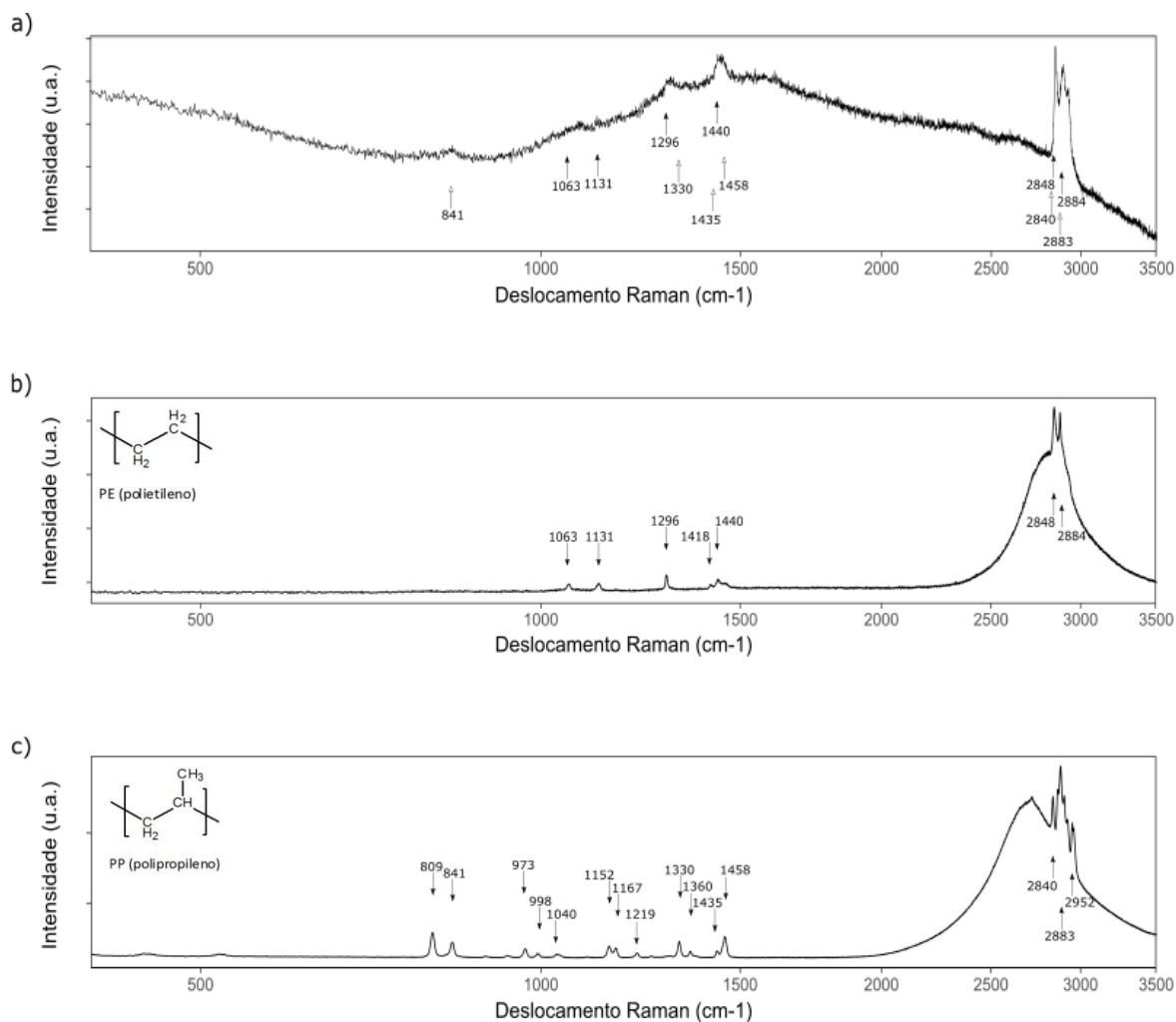
Tabela 9 - Bandas representativas dos espectros Raman dos plásticos comerciais amostrados, de acordo com as bandas representativas de polímeros de plásticos puros encontradas na literatura.

Plástico	Bandas representativas (cm⁻¹)
Polietileno – PE	1063, 1131, 1296, 1418, 1440, 2848, 2884
Polietileno tereftalato – PET	626, 857, 1000, 1096, 1119, 1295, 1418, 1615, 1730, 2968, 3085
Polipropileno – PP	809, 841, 973, 998, 1040, 1152, 1167, 1219, 1330, 1360, 1435, 1458, 2840, 2883, 2952
Poliestireno – PS	621, 999, 1031, 1165, 1449, 1606, 2886, 3056

Os resultados das análises Raman são apontados com base em 5 espectros escolhidos a partir de 20 partículas insolúveis aleatórias com espectros possíveis de serem analisados. As figuras de 13 a 17 apresentam os espectros das partículas 1R (13a), 2R (14a), 3R (15a), 4R (16a) e 5R (17a) com as setas indicando quais bandas das partículas que correspondem às bandas das amostras dos plásticos comerciais polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e/ou poliestireno (PS). Abaixo dos espectros das partículas 1R (13b, 13c), 2R (14b), 3R (15b), 4R (16b) e 5R (17b) estão os espectros dessas amostras dos plásticos comerciais com as setas indicando suas bandas representativas.

As tabelas de 10 a 14 mostram a comparação das bandas das amostras dos plásticos comerciais e das partículas, nelas são apresentadas as bandas presentes nas amostras dos plásticos comerciais (terceira coluna) e as bandas semelhantes a esses plásticos encontradas nas partículas estão em negrito (quarta coluna).

Figura 13 - Espectro Raman da partícula 1R e das amostras de plásticos comerciais com bandas semelhantes.



(a) partícula 1R com as setas indicando as bandas semelhantes às bandas das amostras polietileno - PE (\rightarrow) e polipropileno - PP (\Rightarrow) e espectro Raman do (b) polietileno - PE e do (c) polipropileno - PP com as setas (\rightarrow) indicando suas bandas representativas. As fórmulas estruturais do PE e do PP encontram-se à esquerda de seus espectros.

Tabela 10 - Descrição das bandas da partícula 1R semelhantes às bandas do polietileno - PE e do polipropileno - PP.

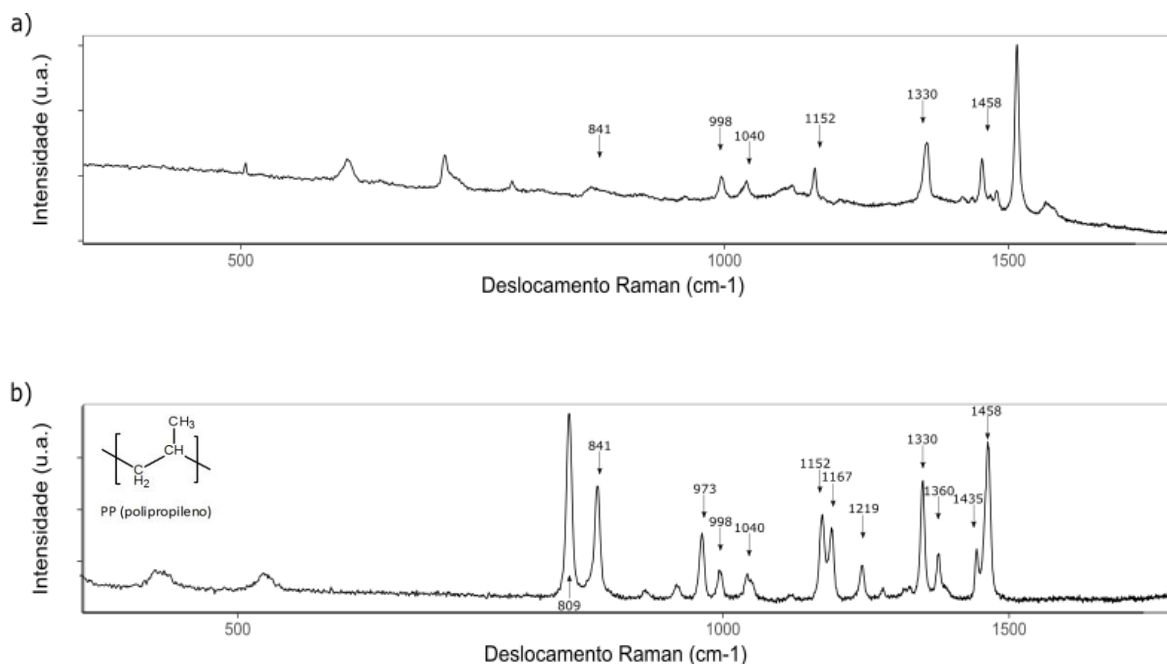
Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm^{-1})	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm^{-1})
1 R	Polietileno - PE	1063, 1131, 1296, 1418, 1440, 2848, 2884	1063, 1131, 1296, 1418, 1440, 2848, 2884
	Polipropileno - PP	809, 841, 973, 998, 1040, 1152, 1167, 1219, 1330, 1360, 1435, 1458, 2840, 2883, 2952	809, 841 , 973, 998, 1040, 1152, 1167, 1219, 1330 , 1360, 1435, 1458, 2840, 2883, 2952

Como apresentado na figura 12a, a amostra do plástico comercial de polietileno apresenta bandas próximas a 1063 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} , assim como evidenciado por GALL et al. (1972). As bandas encontradas nesse polímero representado por uma longa cadeia de CH_2 apresentam como características as vibrações de estiramento C-C na região de $1000\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, vibrações de torção do $-\text{CH}_2-$ próximas a 1300 cm^{-1} e deformação $-\text{CH}_2-$, entre as quais ocorre balanço, nas vibrações entre 1350 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (NAYLOR et al., 1995). Estiramentos do CH_2 são encontrados em 2848 cm^{-1} e 2884 cm^{-1} , sendo um simétrico e outro assimétrico, respectivamente (WOOL et al., 1986). A partícula 1R (figura 13a) apresenta semelhanças com o polietileno em 1296 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} e uma pequena evidência das bandas 1063 cm^{-1} e 1131 cm^{-1} percebidas pela formação de pequenos picos. Além disso, há a presença da banda adicional entre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1} . Contudo, a partícula 1R também se assemelha ao espectro de polipropileno em outras bandas: 1330 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} e/ou 1458 cm^{-1} (não é possível diferenciar as bandas no espectro devido à formação de apenas um pico sobre as duas frequências), 2840 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} e 2952 cm^{-1} .

O polipropileno, além das bandas citadas como semelhantes na partícula 1R, apresenta bandas aferidas em 809 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} (figura 12c), demonstradas também no polímero puro em ANDREASSEN (1999). O polipropileno contém as unidades químicas CH , CH_2 e CH_3 . Sendo que suas ligações e conformações vibracionais originam seu espectro característico. Bandas próximas a 1450 cm^{-1} , por exemplo, são atribuídas ao modo de deformação assimétrica do grupo metil (TADOKORO et al., 1965). As bandas mostradas abaixo de 1000 cm^{-1} (809 cm^{-1} , 841 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 998 cm^{-1}) que não são observadas no polietileno envolvem, além de vibrações relacionadas ao CH_2 e CC , modos do CH_3 , CH e C-CH_3 (ANDREASSEN, 1999).

Para a partícula 2R (figura 14a) há semelhança com a molécula de polipropileno em 841 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} .

Figura 14 - Espectro Raman da partícula 2R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.

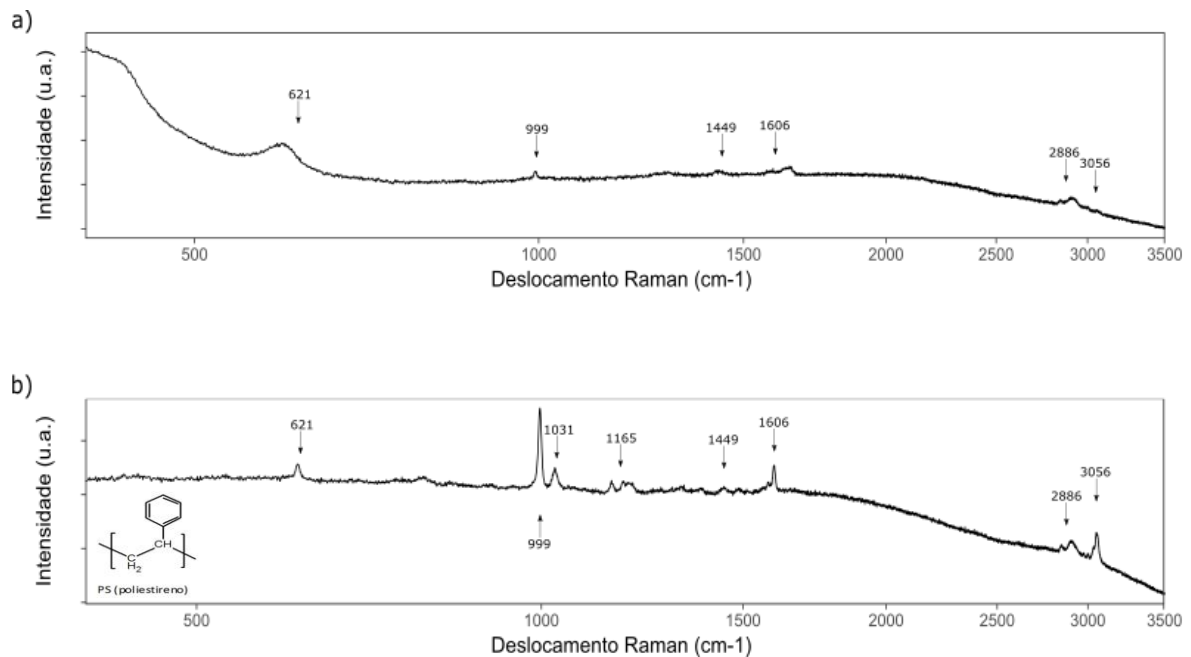


(a) partícula 2R com as setas (\rightarrow) indicando as bandas semelhantes às bandas do polipropileno - PP e espectro Raman do (b) polipropileno - PP com as setas (\rightarrow) indicando suas bandas representativas. A fórmula estrutural do PP encontra-se à esquerda de seu espectro.

Tabela 11 - Descrição das bandas da partícula 2R semelhantes às bandas do polipropileno - PP.

Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm ⁻¹)	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm ⁻¹)
2R	Polipropileno - PP	809, 841, 973, 998, 1040, 1152, 1167, 1219, 1330, 1360, 1435, 1458, 2840, 2883, 2952	809, 841 , 973, 998 , 1040 , 1152 , 1167, 1219, 1330 , 1360, 1435, 1458 , 2840, 2883, 2952

Figura 15 - Espectro Raman da partícula 3R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.



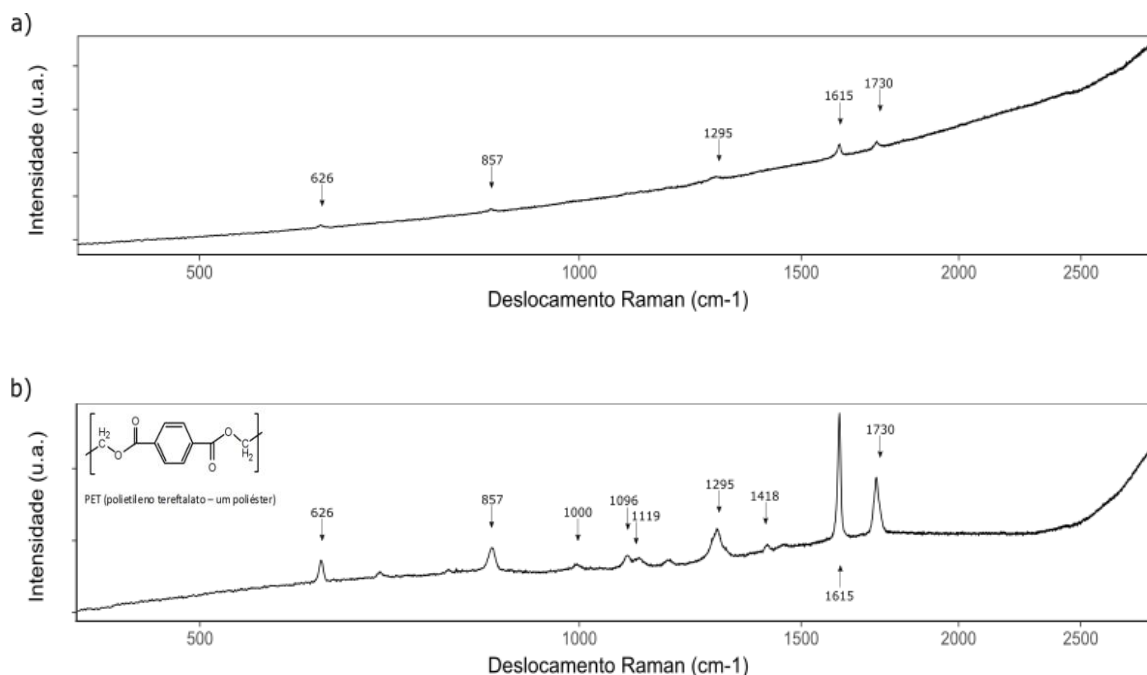
(a) partícula 3R com as setas (→) indicando as bandas semelhantes às bandas do poliestireno - PS e espectro Raman do (b) poliestireno - PS com as setas (→) indicando suas bandas representativas. A fórmula estrutural do PS encontra-se à esquerda de seu espectro.

Tabela 12 - Descrição das bandas da partícula 3R semelhantes às bandas do poliestireno - PS.

Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm ⁻¹)	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm ⁻¹)
3R	Poliestireno - PS	621, 999, 1031, 1165, 1449, 1606, 2886, 3056.	621, 999, 1031, 1165, 1449, 1606, 2886, 3056.

A partícula 3R (figura 15a) apresenta bandas, mesmo com pouca intensidade, semelhantes ao poliestireno em 621 cm⁻¹, 999 cm⁻¹, 1449 cm⁻¹, 1606 cm⁻¹, 2886 cm⁻¹ e 3056 cm⁻¹. Para a amostra de poliestireno comercial, as bandas 621 cm⁻¹, 999 cm⁻¹, 1031 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹, 1449 cm⁻¹, 1606 cm⁻¹, 2886 cm⁻¹, 3056 cm⁻¹ reconhecidas no espectro (figura 12d) também foram representativas no polímero puro (LIANG; KRIMM, 1958). A frequência de 2886 cm⁻¹, pode ser atribuída à vibração de valência antissimétrica de CH₂, as outras envolvem o anel e suas ligações e vibrações (PALM, 1951).

Figura 16 - Espectro Raman da partícula 4R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.



(a) partícula 4R com as setas (→) indicando as bandas semelhantes às bandas do tereftalato de polietileno - PET e espectro Raman do (b) polietileno tereftalato - PET com as setas (→) indicando suas bandas representativas. A fórmula estrutural do PET encontra-se à esquerda de seu espectro.

Tabela 13 - Descrição das bandas da partícula 4R semelhantes às bandas do polietileno tereftalato (PET).

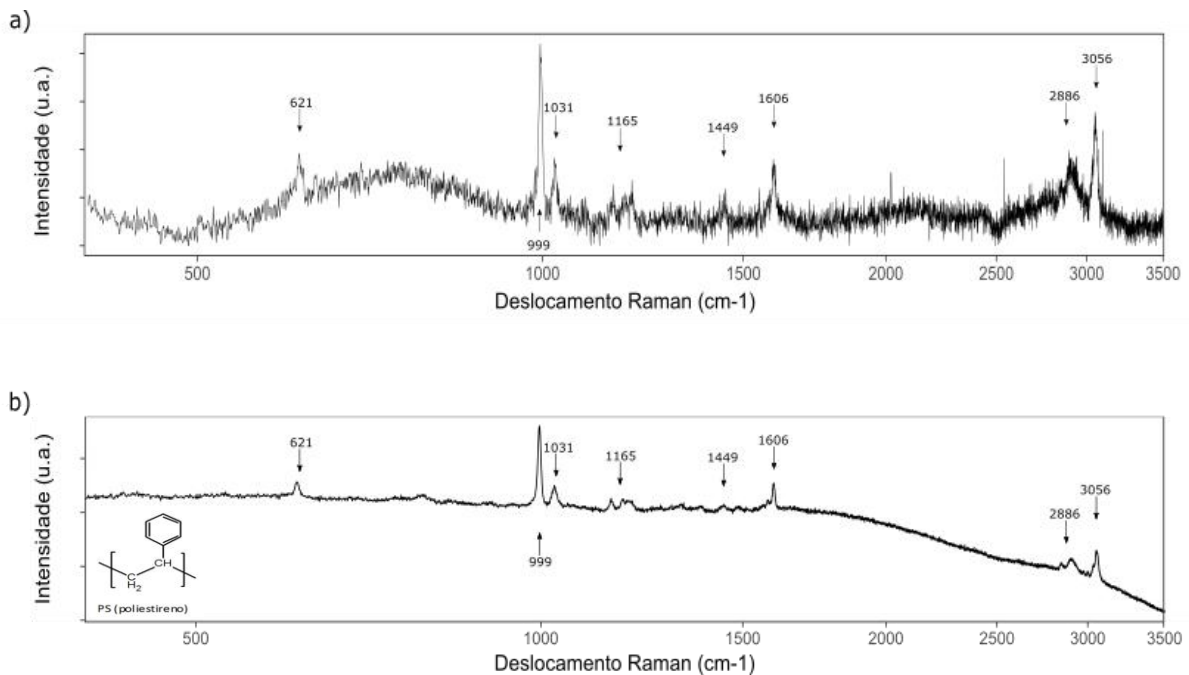
Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm ⁻¹)	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm ⁻¹)
4R	Polietileno tereftalato - PET	626, 857, 1000, 1096, 1119, 1295, 1418, 1615, 1730, 2968, 3085	626, 857 , 1000, 1096, 1119, 1295 , 1418, 1615, 1730 , 2968, 3085

Na partícula 4R (figura 16a) a semelhança com polietileno tereftalato consiste na presença das bandas 626 cm⁻¹, 857 cm⁻¹, 1295 cm⁻¹, 1615 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹. A amostra de polietileno tereftalato (figura 12b) também apresenta as bandas 1000 cm⁻¹, 1096 cm⁻¹, 1119 cm⁻¹, 1418 cm⁻¹, 2968 cm⁻¹, 3085 cm⁻¹ que equivale às bandas representativas do polietileno tereftalato puro em BOERIO; BAHL; MCGRAW (1976).

A presença do anel de benzeno no PET confere uma intensidade alta no espalhamento Raman evidenciando as bandas principais mais fortes (ZHU et al., 2015). A frequência 1292 cm⁻¹ (1295 cm⁻¹ na figura 12b) atribui a banda ao anel e ao estiramento C=O. A banda em

1616 cm^{-1} (1615 cm^{-1} na figura 12b) e 1727 cm^{-1} (1730 cm^{-1} na figura 12b) referem-se ao anel C=C e ao estiramento carbonila, respectivamente (WANG et al., 2004). As bandas próximas a 626 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} são modos do anel. A banda próxima a 1000 consiste principalmente do estiramento O-CH₂ nos segmentos de etileno glicol. A faixa observada próximo de 1096 cm^{-1} consiste principalmente no estiramento do anel CC, ligação éster C(O)-O e bandas CC de etileno glicol. A faixa de 1119 cm^{-1} envolve principalmente estiramento C(O)-O e CC. A banda em 1418 está relacionada ao CH₂ e CCH nos segmentos de etileno glicol (BOERIO; BAHL; MCGRAW, 1976).

Figura 17 - Espectro Raman da partícula 5R e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.



(a) partícula 5R com as setas (→) indicando as bandas semelhantes às bandas do poliestireno - PS e espectro Raman do (b) poliestireno - PS com as setas (→) indicando suas bandas representativas. A fórmula estrutural do PS encontra-se à esquerda de seu espectro.

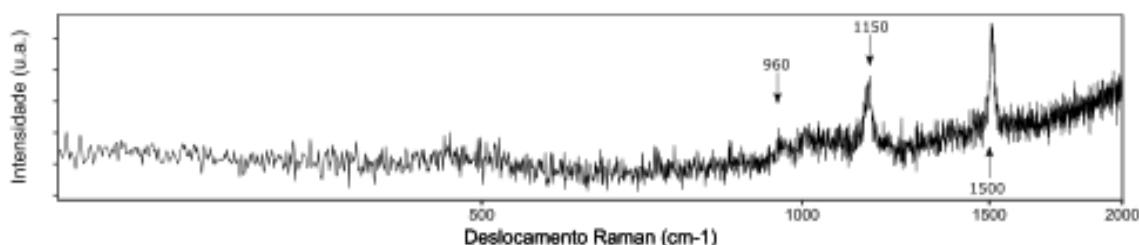
Tabela 14 - Descrição das bandas da partícula 5R semelhantes às bandas do poliestireno - PS.

Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm^{-1})	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm^{-1})
5R	Poliestireno - PS	621, 999, 1031, 1165, 1449, 1606, 2886, 3056.	621, 999, 1031, 1165, 1449, 1606, 2886, 3056.

O espectro da partícula 5R (figura 17a) apresenta semelhanças com o poliestireno em todas as bandas representativas (621 cm^{-1} , 999 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} , 3056 cm^{-1}).

Os plásticos amostrados e as partículas aleatórias filtradas dos sais foram analisados diretamente no filtro de fibra de vidro, a figura 18 apresenta o espectro Raman do filtro. As bandas representativas (960 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}) estão indicadas pelas setas. As bandas entre 850 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} caracterizam a região de estiramento do silicato (Si-O) e de 1250 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} encontra-se a região de estiramento do borato (B-O) que caracterizam o vidro borossilicato (LENOIR et al., 2009).

Figura 18 - Espectro Raman do filtro de fibra de vidro.



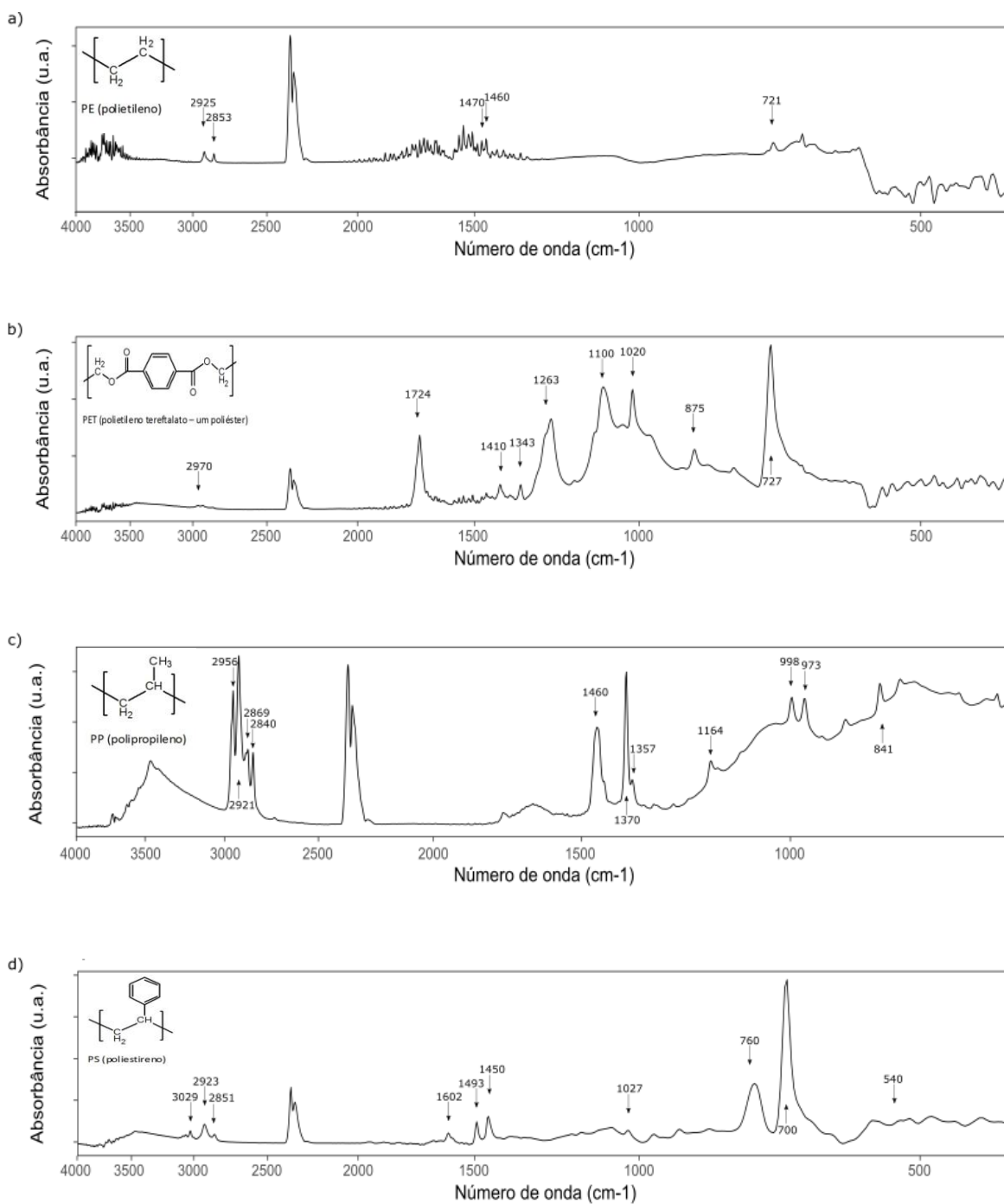
As setas indicam as principais bandas encontradas no espectro.

4.3 Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A figura 19 exibe os espectros FT-IR dos plásticos comerciais amostrados antes das análises de partículas insolúveis aleatórias presentes nos sais. Os espectros dos plásticos possuem como principais polímeros: o polietileno - PE (amostrado de uma das embalagens de sal - figura 19a), polietileno tereftalato - PET (amostrados de uma garrafa de suco - figura 19b), polipropileno - PP (amostrado de uma tampa de recipiente de produto de limpeza - figura 19c) e o poliestireno - PS (amostrado de uma embalagem - figura 19d). As bandas encontradas nas amostras de plásticos (amostras de polímeros comerciais) estão em conformidade com as bandas representativas desses polímeros puros encontradas na literatura (ANDREASSEN, 1999; KRIMM; LIANG; SUTHERLAND, 1956; LIANG; KRIMM, 1958, 1959) e encontram-se indicadas pelas setas nas figuras e apresentadas na tabela 15.

O CO_2 aparece nos espectros pela absorção forte na banda de $2343,5\text{ cm}^{-1}$ (PARKER, 2012)/ 2344 cm^{-1} (PARKER; EGGERS, 1966) e foi excluído das análises e comparações.

Figura 19 - Espectros FT-IR das amostras de plásticos comerciais.



(a) polietileno - PE, (b) polietileno tereftalato - PET, (c) polipropileno - PP, (d) poliestireno - PS. As setas (\rightarrow) indicam as bandas representativas das amostras de plásticos comerciais. À esquerda dos espectros encontram-se as fórmulas estruturais do PE, PET, PP e PS, respectivamente.

*A banda referente a frequência 2344 cm^{-1} representa o CO_2 e foi excluída das análises e comparações.

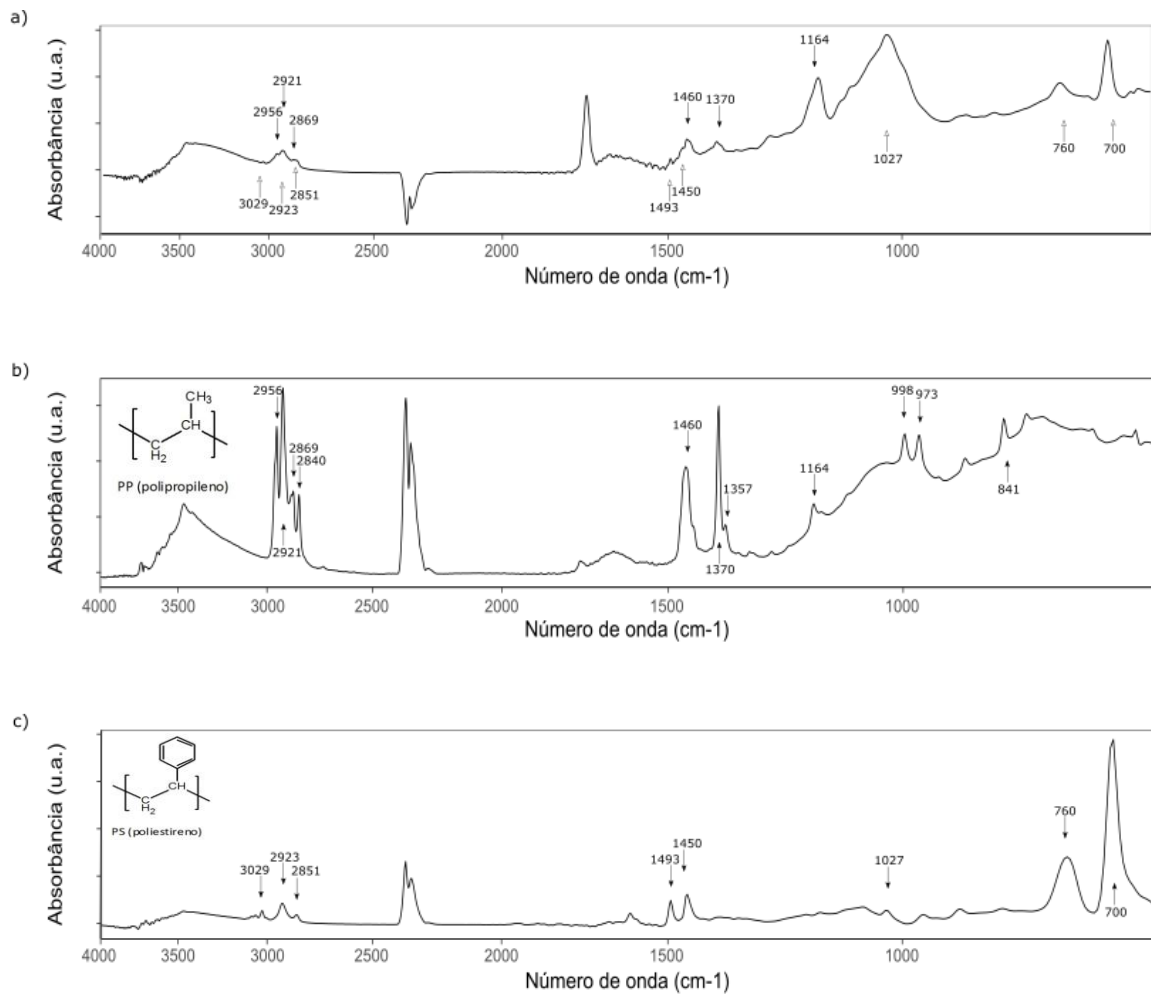
Tabela 15 - Bandas representativas dos espectros FT-IR dos plásticos comerciais amostrados, de acordo com as bandas representativas de polímeros plásticos encontradas na literatura.

Plástico	Bandas representativas (cm⁻¹)
Polietileno – PE	2925, 2853, 1460, 1470, 721
Polietileno tereftalato – PET	2970, 1724, 1410, 1343, 1263, 1100, 1020, 875, 727
Polipropileno – PP	2956, 2921, 2869, 2840, 1460, 1370, 1357, 1164, 998, 973, 841
Poliestireno - PS	3029, 2923, 2851, 1602, 1493, 1450, 1027, 760, 700, 540

Os resultados das análises FT-IR são apontados com base em 3 espectros escolhidos a partir de 20 partículas aleatórias com espectros possíveis de serem analisados. As figuras de 20 a 22 apresentam os espectros das partículas 1IR (20a), 2IR (21a), 3IR (22a) com as setas indicando quais bandas das partículas que estão mais próximas às bandas das amostras dos plásticos comerciais polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e/ou poliestireno (PS). Abaixo dos espectros das partículas 1IR (20b, 20c), 2IR (21b) e 3IR (22b) estão os espectros dessas amostras de plásticos comerciais com as setas indicando suas bandas representativas.

As tabelas de 16 a 18 mostram a comparação das bandas das amostras dos plásticos comerciais e das partículas, nelas são apresentadas as bandas presentes nas amostras dos plásticos comerciais (terceira coluna) e as bandas semelhantes a esses plásticos estão em negrito (quarta coluna).

Figura 20 - Espectro FT-IR da partícula IIR e das amostras de plásticos comerciais com bandas semelhantes.



(a) partícula IIR com as setas indicando as bandas semelhantes às bandas do polipropileno - PP (→) e do poliestireno - PS (→) e espectro FT-IR do (b) polipropileno - PP e do (c) poliestireno - PS com as setas (→) indicando suas bandas representativas. As fórmulas estruturais do PP e do PS encontram-se à esquerda de seus espectros.

*A banda referente a frequência 2344 cm⁻¹ representa o CO₂ e foi excluída das análises e comparações.

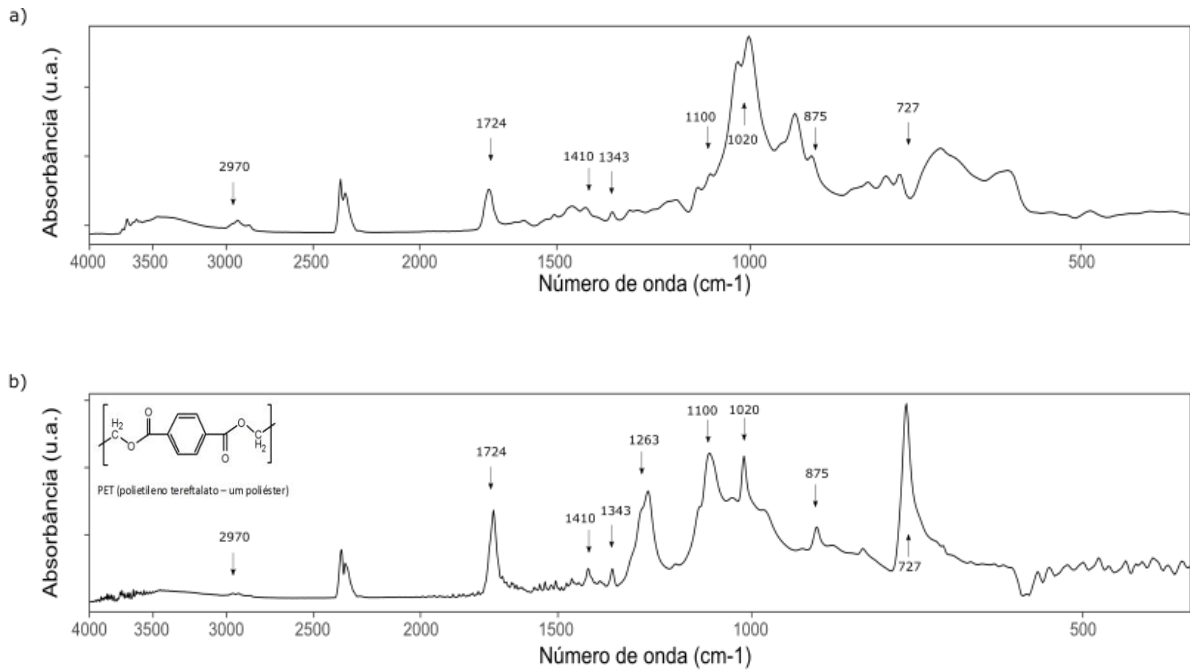
Tabela 16 - Descrição das bandas da partícula IIR semelhantes às bandas do polipropileno - PP e poliestireno - PS.

Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm ⁻¹)	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm ⁻¹)
IIR	Polipropileno - PP	2956, 2921, 2869, 2840, 1460, 1370, 1357, 1164, 998, 973, 841	2956, 2921, 2869, 2840, 1460, 1370, 1357, 1164, 998, 973, 841
	Poliestireno - PS	3029, 2923, 2851, 1602, 1493, 1450, 1027, 760, 700, 540.	3029, 2923, 2851, 1602, 1493, 1450, 1027, 760, 700, 540.

A partícula 1 IR (figura 20a) apresenta bandas semelhantes ao polipropileno em 2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2869 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1164 cm^{-1} . Com uma grande intensidade na banda em 1164 cm^{-1} . A amostra de polipropileno comercial (figura 19c) tem como bandas representativas 2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2869 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 841 cm^{-1} assim como apresentado no polipropileno puro em ANDREASSEN (1999). Como citado na análise dos espectros Raman, a molécula de polipropileno contém as unidades químicas CH, CH₂ e CH₃ e suas ligações e conformações vibracionais originam seu espectro característico (TADOKORO et al., 1965). A banda em 2951 cm^{-1} (2956 cm^{-1} na figura 19c), por exemplo, representa estiramento assimétrico de CH₃, em 2919 cm^{-1} (2921 cm^{-1} na figura 19c) estiramento assimétrico de CH₂, já em 1168 cm^{-1} (1164 cm^{-1} na figura 19c) são considerados o estiramento da cadeia C-C, CH₃, balanço do CH₃, e curvatura do CH (NODA et al., 2007).

A partícula 1IR (figura 20a) também apresenta bandas semelhantes ao poliestireno em 3029 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 760 e 700 cm^{-1} dificultando a afirmação do polímero correto. O poliestireno está representado na amostra da figura 19d pelas bandas 3029 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} , reconhecidas também no polímero puro em LIANG; KRIMM (1958). Bandas consideradas em 2926 cm^{-1} (2923 cm^{-1} na figura 19d) e 2854 cm^{-1} (2851 cm^{-1} na figura 19d) são devidas as vibrações do grupo CH₂ (ZOLOTAREV, 2017). A frequência próxima a 3000 e 3100 cm^{-1} está relacionada ao estiramento do CH aromático. As frequências abaixo dessas estão relacionadas ao anel de benzeno incluindo deformações, estiramentos e balanço (NODA et al., 2007).

Figura 21 - Espectro FT-IR da partícula 2IR e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.



(a) partícula 1IR com as setas (→) indicando as bandas semelhantes às bandas do polietileno tereftalato - PET e espectro FT-IR do (b) polietileno tereftalato - PET com as setas (→) indicando suas bandas representativas. A fórmula estrutural do PET encontra-se à esquerda de seu espectro.

*A banda referente a frequência 2344 cm⁻¹ representa o CO₂ e foi excluída das análises e comparações.

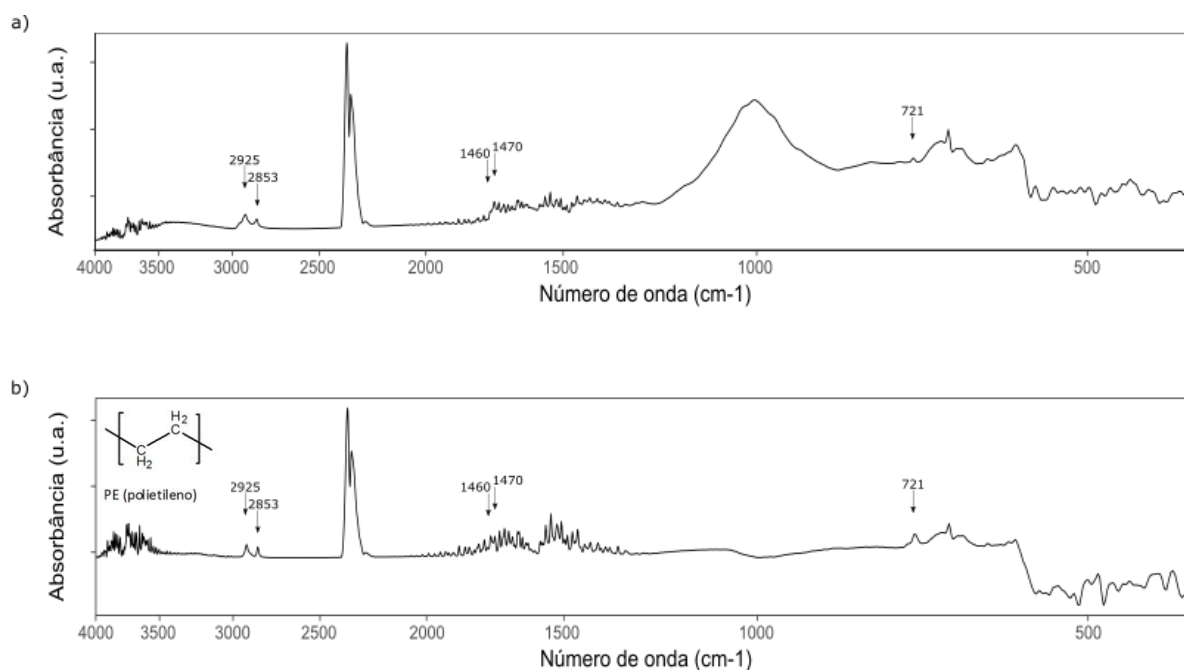
Tabela 17 - Descrição das bandas da partícula 2IR semelhantes às bandas do polietileno tereftalato – PET.

Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm ⁻¹)	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm ⁻¹)
1 IR	Polietileno tereftalato - PET	2970, 1724, 1410, 1343, 1263, 1100, 1020, 875, 727	2970, 1724, 1410, 1343, 1263, 1100, 1020, 875, 727

A partícula 2IR (figura 21a) apresenta bandas semelhantes ao polietileno tereftalato próximas a 2970 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1343 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹, 875 cm⁻¹, 727 cm⁻¹ diferenciando da amostra plástica de PET (figura 19b) apenas na banda 1263 cm⁻¹. As bandas reconhecidas na amostra de plástico comercial também foram descritas como fortes ou de intensidade mediana em LIANG e KRIMM (1959). A banda em 2967 cm⁻¹ (2970 cm⁻¹ na figura 19b) ocorre por causa do estiramento simétrico em CH₂. A intensidade da banda de 1726 cm⁻¹ (1724 cm⁻¹ na figura 19b) é atribuída ao estiramento C=O (TADOKORO;

TATSUKA; MURAHASHI, 1962). A faixa próxima a 1337 cm^{-1} (1343 cm^{-1} na figura 19b) é atribuída ao balanço do CH_2 e a banda em 1263 cm^{-1} caracteriza o estiramento do $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ (BOERIO; BAHL; MCGRAW, 1976). As outras bandas indicadas estão relacionadas às vibrações e modos do anel de benzeno (BOERIO; BAHL; MCGRAW, 1976; TADOKORO; TATSUKA; MURAHASHI, 1962).

Figura 22 - Espectro FT-IR da partícula 3IR e da amostra de plástico comercial com bandas semelhantes.



(a) partícula 3IR com as setas (\rightarrow) indicando as bandas semelhantes às bandas do polietileno - PE e espectro FT-IR do (b) polietileno - PE com as setas (\rightarrow) indicando suas bandas representativas. A fórmula estrutural do PE encontra-se à esquerda de seu espectro.

*A banda referente a frequência 2344 cm^{-1} representa o CO_2 e foi excluída das análises e comparações.

* Devido a presença de ruído no espectro, as bandas 1470 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} estão difíceis de serem identificadas.

Tabela 18 - Descrição das bandas da partícula 3IR semelhantes às bandas do polietileno - PE.

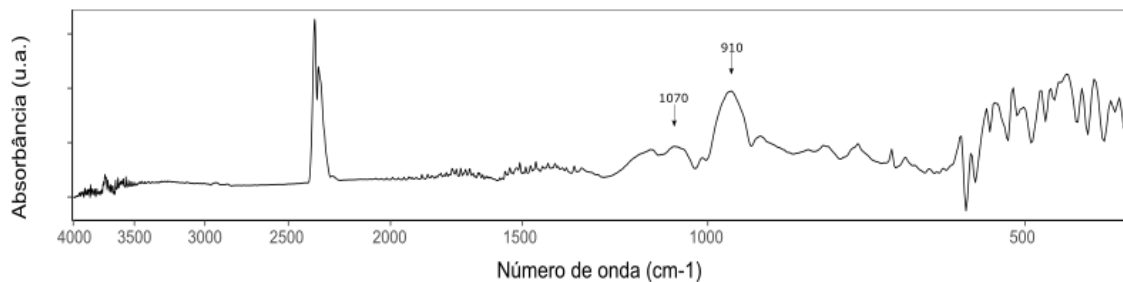
Partícula	Plástico semelhante	Bandas representativas (cm^{-1})	Bandas semelhantes ao plástico destacadas (cm^{-1})
3 IR	Polietileno - PE	2925, 2853, 1460, 1470, 721	2925, 2853, 1460, 1470, 721

A partícula 3IR (figura 22a) apresenta semelhanças com o polietileno nas bandas 2925 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} e 721 cm^{-1} . As bandas em 1470 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} não são evidentes na partícula, devido a um ruído aferido nessa faixa espectral. O polietileno é composto por uma

cadeia longa de CH₂, essencialmente em duas configurações diferentes (KRIMM; LIANG; SUTHERLAND, 1956). As bandas de intensidade forte são reconhecidas devido ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico, deformação de flexão e deformação de balanço do CH₂ (GULMINE et al., 2002).

Os plásticos amostrados e as partículas aleatórias filtradas dos sais foram analisadas diretamente no filtro de fibra de vidro, a figura 23 apresenta o espectro FT-IR do filtro. As bandas representativas (próximas a 910 cm⁻¹ e 1070 cm⁻¹) estão indicadas pelas setas e exibem principalmente as vibrações referentes ao borato, a Si-O-Si e B-O-Si em frequências próximas a 1070 cm⁻¹ e 910 cm⁻¹ (NOLAN et al., 2000; SHAO et al., 2015) característicos do vidro borossilicato.

Figura 23 - Espectro FT-IR do filtro de fibra de vidro.



As setas indica a principal banda encontrada no espectro.

*A banda referente a frequência 2344 cm⁻¹ representa o CO₂ e foi excluída das análises e comparações.

5. DISCUSSÃO

5.1 Desafios na metodologia de identificação das partículas

A ausência de uma padronização de metodologia ou um protocolo específico resulta em diferentes tipos de procedimentos e expõem desafios para avaliar a presença de microplásticos em sais. A tabela 19 exhibe as metodologias utilizadas nos estudos anteriores para a identificação de microplásticos nos sais, e a partir da observação de tais metodologias é importante caracterizar e esclarecer a escolha ou a exclusão de alguns dos procedimentos no atual estudo, a fim de suplementar e auxiliar nas posteriores pesquisas sobre o tema. Nessa perspectiva destaca-se o procedimento para digestão da matéria orgânica com H_2O_2 , o uso do filtro de fibra de vidro com 1,6 μm de tamanho de poro, a escolha das partículas para a verificação de microplásticos, o uso e as características dos métodos espectroscópicos Raman e FT-IR.

Tabela 19. Metodologias utilizadas para a avaliação de microplásticos em sais de origem marinha

Estudos	Preparação das amostras	Observação e Identificação
SETH e SHRIWASTAV (2018)	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras de sal com 80 mL de H_2O_2 a 30%; - Mistura em incubadora de oscilação a 65°C, 80 rpm por 24h; - Amostras em repouso em temperatura ambiente por 48h; - Sal dissolvido em 800 mL de água destilada e mistura mantida em repouso durante a noite; - Sobrenatante e sedimentos coletados para processamento adicional; - Amostras coletadas filtradas em membrana de filtro de nitrato de celulose de 0,45 μm de poro; *amostras com impurezas dificultando a análise foram centrifugadas e sobrenatante coletado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Observação dos filtros em microscópio digital; - Obtenção de imagens; - Análise de imagens no software ImageJ; - Alguns dos representantes das partículas foram selecionadas a partir da identificação de formas e cores; - Caracterização das partículas em μ-FT-IR; - Os polímeros das partículas selecionadas foram comparados com espectros com o banco de dados.
RENZI e BLAŠKOVIĆ, (2018)	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras com 360 g de sal em 1L de água desionizada; - Diluição pela mistura por 20 min; - Filtração em filtro de 0,45 μm; - Filtros secos em estufas a 40 °C; - Sólidos totais suspensos determinados em solução de 200g/L de amostras de sal em estatística replicada. Filtros pesados antes e depois da filtração. 	<ul style="list-style-type: none"> - Observação dos filtros em estereomicroscopia; - Obtenção de imagens; - Análise de imagens com software da Nikon; - Identificações e classificações realizadas de acordo com o tipo, forma, tamanho e cor; - Confirmações foram realizadas por μFT-IR.
GÜNDOĞDU (2018)	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras com 250g de sal e 100 mL de H_2O_2 a 30%; - Mistura em incubadora de oscilação a 	<ul style="list-style-type: none"> - Observações dos filtros em microscópio; - Obtenção de imagens de partículas

	<p>65°C, 80 rpm por 24h;</p> <ul style="list-style-type: none"> - Amostras em repouso em temperatura ambiente por 24h; - 800 mL de água pura adicionada a cada amostra, solução misturada e mistura mantida em repouso por 24h; - Sobrenatante passados em filtro de membrana de nitrato de celulose de 0,2 µm; - Filtro de membrana colocado em frasco de 100 mL com 10-15 mL de NaI 4M para centrifugação; - Sobrenatante transferido para filtro de membrana. <p>*Material no fundo das garrafas também foi observado</p>	<p>parecidas com MPs;</p> <ul style="list-style-type: none"> - Análise de imagens no software ImageJ; - As MPs foram classificadas de acordo com suas cores e formas; - Caracterização em microscopia automática Renishaw InVia Reflex Raman; - Polímeros fornecidos por fabricantes utilizados para identificar os tipos de polímeros encontrados.
<p>IÑIGUEZ; CONESA e FULLANA, (2017)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras com 200 g de sal diluídas em 1 L de água destilada; - Densidade determinada para valor médio de 1,27 g/cm³; - Solução em centrífuga a 1900 rpm por 1h; - Filtração em papel de filtro de nitrato de celulose de 5 µm de poro; 	<ul style="list-style-type: none"> - Observação dos filtros em microscópio; - A quantidade de microplásticos foi determinada contando manualmente partículas contidas nos filtros; - Algumas fibras foram selecionadas aleatoriamente para análise um Microscópio FT-IR; - Espectros obtidos foram comparados com a biblioteca para identificar o tipo de polímero.
<p>KARAMI et al. (2017)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras com 200-400g de sal diluídas em 2-4L de água desionizada; - Filtração através de filtro de membrana de 149 µm de tamanho de poro; - Filtro de membrana colocado em tratamento com 10-15 mL em 4,4 M de solução de NaI; - Sonicado em 50 Hz por 5 min, agitado em incubadora de oscilação 200 rpm por 5 min e centrifugado 500xg por 1 min; - Sobrenatante filtrado em membrana de filtro; - Pellet ressuspensão em NaI para sonicação, agitação e centrifugação novamente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Observação dos filtros em estereomicroscópio; - Obtenção de imagens de partículas selecionadas; - Análise de imagens com o software ImageJ; - Inspeção visual e partículas semelhantes a MP foram amostradas com base em suas características morfológicas, como cor e forma; - Caracterização feita com Espectrômetro Raman; - Espectros comparados com bibliotecas espectrais para identificação do polímero.
<p>YANG et al. (2015)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras com 240-250 g de sal com 100 mL de H₂O₂ a 30%; - Mistura em incubadora de oscilação a 65 °C, 80 rpm por 24 h; - Amostras em repouso em temperatura ambiente por 24h; - Sal dissolvido em 800 mL de água filtrada; - Filtração em papel de filtro de nitrato de celulose com 5 µm de tamanho de poro; - Outros três frascos replicados contendo o sal ficaram em repouso durante a noite. - Sobrenatantes das soluções salinas foram transferidos para papel de filtro. <p>*O material depositado no fundo das garrafas também foi observado.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Observação dos filtros em estereomicroscópio; - Obtenção de imagens; - Avaliação visual para identificar os tipos e cores de microplásticos de acordo com as características físicas das partículas. Algumas partículas foram selecionadas aleatoriamente; - Verificação em µ-FT-IR; - Espectros comparados com bibliotecas espectrais para identificação do polímero.

Parte dos estudos que analisaram microplásticos em saís realizaram o processo de digestão da matéria orgânica com 30% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) associado a um aumento de temperatura ($65^\circ C$) em incubadora de oscilação (GÜNDOĞDU, 2018; SETH; SHRIWASTAV, 2018; YANG et al., 2015). Apesar de vários autores demonstrarem sucesso na digestão da matéria orgânica sem resultados significativos de degradação de microplásticos (HERRERA et al., 2018; RODRIGUES et al., 2018; TAGG et al., 2015; ZHAO et al., 2017) há também estudos que constataram degradação, mesmo que pequena, em microplásticos (HURLEY et al., 2018; NUELLE et al., 2014). O peróxido de hidrogênio foi excluído da atual análise devido à possibilidade existente dessa degradação e pelo interesse em avaliar todo o material insolúvel derivado da filtração do sal.

Com relação à degradação de microplásticos, Nuelle et al. (2014) separou partículas de plásticos e testou diferentes solventes (H_2O_2 a 30%, H_2O_2 a 35%, NaOH, HCl) para dissolver a matéria biogênica de origem animal e vegetal. Partículas de polímeros maiores que 1 mm de tamanho tiveram mudanças visíveis na exposição a H_2O_2 a 30%, poliamida (PA), policarbonato (PC) e polipropileno (PP), eram mais transparentes, menores e/ou mais finos após a exposição. Mudanças óticas também foram observadas para polietileno tereftalato - PET (cor acastanhada) e polietileno linear de baixa densidade - LLDPE (fragmentado). Para partículas menores que 1 mm (até 0,5 mm), uma gama de polímeros ficou ligeiramente mais transparente, mais fina ou menor (cloreto de polivinila - PVC, polietileno tereftalato - PET, poliamida - PA, poliuretano - PUR, polipropileno - PP, polietileno de baixa densidade - LDPE, polietileno linear de baixa densidade - LLDPE). E os experimentos envolvendo a solução de H_2O_2 a 35% revelaram que as partículas de PP e PE na categoria de tamanho menores que 1 mm apresentaram uma redução no tamanho de 17,2% e 15,9%, respectivamente. Já Hurley et al. (2018) avaliaram quatro métodos (H_2O_2 a 30% , reagente Fenton, solução NaOH e solução KOH) para a remoção de matéria orgânica em amostras ambientais complexas e avaliação da preservação de microplásticos. Partículas maiores que $2800 \mu m$ de oito tipos de polímeros comuns foram testadas. No experimento utilizando H_2O_2 a 30% a $70^\circ C$ por 24h todas as três partículas de poliamida (PA-6,6) foram destruídas e uma partícula de polipropileno (PP) apresentou uma redução de tamanho significativa, alguma degradação de superfície também foi visualizada em partículas de poliestireno (PS), destacando maior degradação na temperatura maior de $70^\circ C$ do que de $60^\circ C$. O estudo também mostrou que fragmentos soltos que saíram da superfície das partículas degradadas tiveram alterações no espectro FT-IR.

Parte dos estudos relataram a filtração final do sal em papel de filtro de nitrato de celulose ou filtros de membrana de nitrato de celulose (GÜNDOĞDU, 2018; IÑIGUEZ; CONESA; FULLANA, 2017; SETH; SHRIWASTAV, 2018; YANG et al., 2015), porém a adoção do filtro de fibra de vidro para a retenção de microplásticos já foi citada em outros procedimentos. Para avaliar a presença de microplástico em sedimento na área costeira da região do Mediterrâneo, por exemplo, Vianello et al. (2013) avaliaram sedimentos de 10 locais e após o procedimento de extração de microplásticos, esses foram coletados através de filtros de fibra de vidro (47 mm de diâmetro com porosidade de 0,7 μm) e analisados por μ -FT-IR. O papel de filtro de fibra de vidro foi utilizado no presente estudo por apresentar uma boa visualização das partículas retidas e além disso, seu tamanho de poro de 1,6 μm foi adequado para a filtração de toda a mistura de sal e água e retenção das partículas insolúveis, já que a análise considerou todas as partículas insolúveis retidas, dispensando o método de separação de sobrenatante e sedimentos.

Como na maioria dos estudos realizados, os critérios de classificação para a escolha de partículas que poderiam ser microplásticos foram baseados na literatura (GÜNDOĞDU, 2018; KARAMI et al., 2017; RENZI; BLAŠKOVIĆ, 2018; SETH; SHRIWASTAV, 2018), considerando cores, formas e tamanho das estruturas. Partículas com cores atraentes, por exemplo, tiveram alta probabilidade de serem escolhidas para identificação. A vasta gama de polímeros sintéticos com diferentes estruturas químicas e diferentes composições, bem como possíveis aditivos apresenta fortes desafios analíticos. Além disso, microplásticos presentes no ambiente aquático em diferentes cores, tamanhos, formas e estados de envelhecimento (KÄPPLER et al., 2016).

Deste modo, para a obtenção do espectro das partículas selecionadas, em alguns casos, foram escolhidos diferentes pontos da partícula e realizadas alterações nas configurações dos equipamentos (Raman e FT-IR). Vários inconvenientes podem alterar a qualidade espectral e permitir decisões equívocas, uma vez que os microplásticos marinhos podem compreender em uma mistura complexa de materiais biológicos, sintéticos e inorgânicos (LENZ et al., 2015). Refletância ou espelhamento ocorrem na superfície da amostra, a presença de biofilmes, impurezas e contaminantes (RENNER et al., 2019; SHIM; HONG; EO, 2017) podem sobrepor o espectro dificultando sua comparação com uma biblioteca. A combinação com aditivos de polímeros complicam ainda mais a análise espectroscópica (LI; LIU; PAUL CHEN, 2018) e além disso, diferenças espectrais também podem ser impulsionadas pela degradação do material (KARAMI et al., 2017).

Os estudos anteriores utilizaram espectroscopia Raman (GÜNDOĞDU, 2018; KARAMI et al. 2017) ou FT-IR (IÑIGUEZ; CONESA; FULLANA, 2017; RENZI; BLAŠKOVIC, 2018; SETH; SHRIWASTAV, 2018; YANG et al., 2015) para as análises. A escolha nesse estudo da espectroscopia Raman e FT-IR foi relevante devido ao fato de ambas serem complementares (ARAUJO et al., 2018; KÄPPLER et al., 2016) e a possibilidade de obter mais resultados, já que as técnicas possuem pontos negativos com relação à detecção de microplásticos. No modo ATR, por exemplo, os microplásticos muito pequenos são detectáveis, mas os menores que 50 μm requerem várias tentativas e pode ser difícil obter espectros que permitam uma identificação precisa. Como a medição por ATR-FTTR é realizada por contato de superfície (Figura 2, página 29), a pressão produzida pela sonda ATR pode danificar as partículas frágeis (SHIM; HONG; EO, 2017). Para as medições Raman, um dos principais problemas reside nos altos níveis de fluorescência (KÄPPLER et al., 2016; LENZ et al., 2015; RIBEIRO-CLARO; NOLASCO; ARAÚJO, 2017) (intrínseca ou causada por impurezas) sobrepondo as bandas Raman (LENZ et al., 2015). Nesse estudo, os pontos negativos, conjuntamente com a falta de acessibilidade aos equipamentos em um período de tempo maior permitiram a verificação de uma quantidade pequena das partículas.

Em Gündoğdu (2018); Iñiguez, Conesa e Fullana (2017); Karami et al. (2017); Seth; Shriwastav (2018) e Yang et al. (2015) os potenciais polímeros dos sais foram identificados a partir da comparação a um banco de dados. A maioria das bibliotecas com espectros disponíveis comercialmente é baseada em materiais puros e não degradados. A criação de uma biblioteca de comparação com amostras presentes no ambiente é importante já que a maioria das amostras ambientais encontradas é degradada e pode conter resíduos, além de aditivos e enchimentos que influenciam nos espectros (RENNER et al., 2019; RENNER; SCHMIDT; SCHRAM, 2017). O atual estudo utilizou-se do método de reconhecimento de bandas características de polímeros e comparação visual dos espectros amostrados das partículas e dos polímeros, devido a pequena quantidade de amostras para a comparação, falta de acessibilidade a bancos de dados espectrais, e comparação com plásticos da forma como estão no ambiente. Outros estudos também utilizaram o método de comparação visual e/ou comparação das bandas (BATTULGA; KAWAHIGASHI; OYUNTSETSEG, 2019; GEWERT et al., 2017).

5.2 Avaliação da presença de partículas insolúveis

Diversos estudos trazem informações sobre a concentração de microplásticos em sais de origem marinha (GÜNDOĞDU, 2018; IÑIGUEZ; CONESA; FULLANA, 2017; KARAMI et al., 2017; SETH; SHRIWASTAV, 2018; YANG et al., 2015), mas não mostram resultados relacionados a todo material insolúvel que os sais podem apresentar. Nesse estudo, as partículas insolúveis nos sais apresentam uma variedade de formas e apesar de muitas serem semelhantes a grânulos de areia, outras podem indicar diferentes meios de poluição, não exclusivamente por microplástico. A presença dessas partículas em todas as marcas levanta a questão sobre a origem desses resíduos e qual a correlação destes com o campo (meio marinho) e o processamento do sal (processamento a partir da extração).

Na avaliação, diferenças significativas foram observadas em muitas comparações entre as marcas e tipos de sais considerando o peso (g/Kg) das partículas (tabela 5), entre as marcas e tipos de sais considerando partículas/Kg (tabela 6), entre as marcas e tipos de sais considerando a distribuição da área das partículas (μm^2) (tabela 7) e entre marcas e tipos de sais considerando distribuição do diâmetro de Feret (μm) das partículas (tabela 8). Essas diferenças mostram que não há uma uniformidade no peso, na quantidade e nas características das partículas insolúveis presentes em todas as marcas. Com relação ao peso (g/Kg) (figura 7) e a partículas/Kg (figura 8) nota-se que os maiores pesos não necessariamente indicam as maiores quantidades de partículas. Observando os dois maiores pesos e as duas maiores quantidades de partículas insolúveis dos sais refinados e dos sais grossos, apenas as marcas I fino, L grosso apresentaram correspondência de maiores pesos e maiores quantidades de partículas.

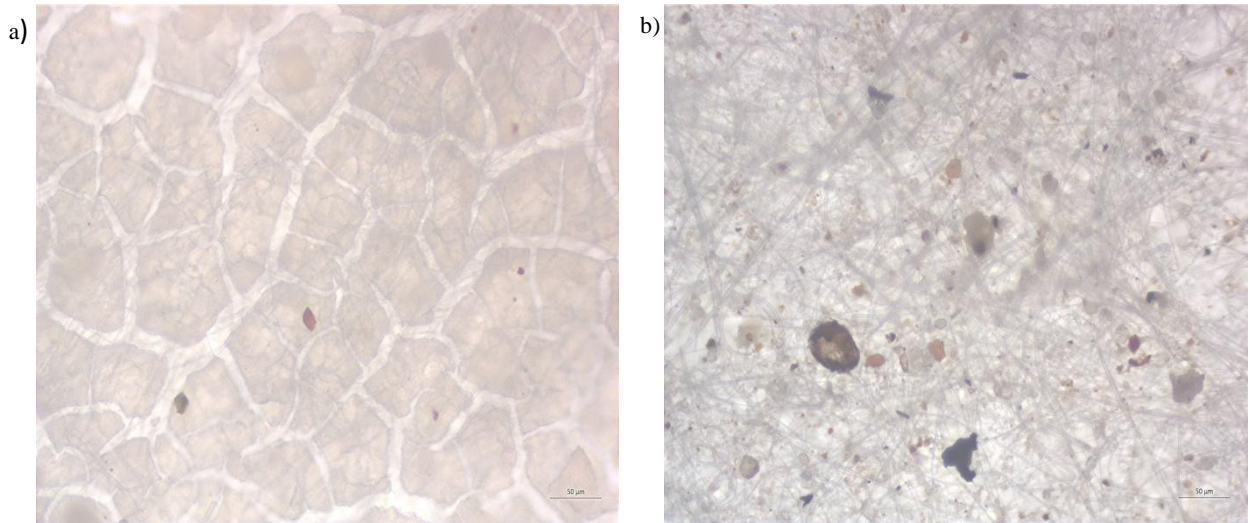
Considerando a comparação entre sais refinados e grossos de mesma marca é possível constatar uma relação positiva entre peso (g/Kg) (figura 7) e partículas/Kg (figura 8) de partículas, ou seja, o peso das partículas insolúveis no sal refinado é maior do que o peso de partículas insolúveis no sal grosso e a quantidade de partículas também é maior no sal refinado do que no sal grosso (marcas A, E, H, I). Nota-se também que essa relação pode ser negativa nas amostras em que o peso das partículas insolúveis do sal refinado é menor do que o peso das partículas insolúveis do sal grosso e a quantidade de partículas presentes no filtro desses sais refinados é maior do que no sal grosso (marcas C, L, M). Apenas em um caso (marca D), o peso de partículas insolúveis do sal refinado é maior do que no sal grosso e a quantidade de partículas é menor.

Na produção do sal, após sua cristalização ocorre a lavagem para retirada de impurezas e o estoque em pilhas. O sal passa então por fornos contínuos para que seja extraída toda a umidade e logo após é moído e/ou peneirado para que no final do processo tenha a granulometria ideal (JERONIMO et al., 2013), sendo assim, a moagem é necessária para satisfazer a demanda do mercado referente ao setor de sal de granulometria fina (SOUZA; MARTINS, 2008). Apesar do lote de sal grosso e refinado não ser o mesmo, a relação positiva e até mesmo a relação negativa entre peso (g/Kg) e quantidade de partículas (partículas/Kg) em grande parte das marcas que possuem sais refinados e grossos pode mostrar uma tendência de aumento de partículas insolúveis no processo para a obtenção do sal refinado, ou seja, nota-se nesses casos que tanto com um peso maior, quanto com peso menor, a quantidade de partículas insolúveis presentes nos filtros dos sais refinados são maiores do que nos sais grossos o que pode estar relacionado ao refinamento do mesmo. Além de o processo proporcionar uma granulação mais fina do sal, pode também fragmentar o resíduo, aumentando sua quantidade.

Após avaliar a distribuição das áreas (figura 9) e a distribuição dos diâmetros de Feret (figura 10), nota-se também um desvio nos gráficos (E, H, I e M e menos evidenciado em C e L) indicando uma distribuição de diâmetro de Feret e área maiores nos sais grossos do que nos sais refinados. Sendo assim, o sal grosso pode representar uma amostra mais realista do campo, já que o processamento tem menor possibilidade de alterar o tamanho das partículas insolúveis.

A ocorrência de um peso de partículas insolúveis maior no sal refinado da marca D pode ser devido a presença, além das partículas insolúveis, de uma camada com aparência de mosaico no filtro (figura 24a), não presente no sal grosso da marca D (figura 24b). Essa camada talvez esteja relacionada com presença de uma quantidade maior de antiuementante ferrocianeto de sódio, do que nos outros sais, já que não há especificação da quantidade do produto nas embalagens. É válido mencionar que a presença de antiuementante ferrocianeto de sódio também pode ter ocasionado a exclusão de uma marca de sal presente em embalagem de polietileno tereftalato (PET) das análises. Após a filtração do sal contido nessa embalagem, a presença de uma camada de gel no filtro impediu a visualização das partículas.

Figura 24 - Resíduos presentes nos filtros da marca D.



a) Filtro da marca D refinado e b) filtro da marca D grosso. Fonte: autor.

Associando a relação da ingestão de sal e resíduos à saúde pública, Sarno et al. (2013) indica que a disponibilidade domiciliar de sódio no Brasil é de 4,7g/pessoa/dia, ajustada para o consumo de 2000 kcal e excede em mais de duas vezes o consumo máximo recomendado pela OMS (Organização Mundial de Saúde) de 2g por dia. Ao considerar que a maior parte desse conteúdo seja adquirida do sal de cozinha refinado, pode-se mensurar, a partir dos pesos de partículas insolúveis encontrados no sal nesse estudo, que o consumo esteja entre 0,14-8,55 mg/dia observando os maiores e menores pesos de sais com uma média de 1,514 mg/dia. Com relação à quantidade de partículas insolúveis, o consumo varia entre 1,75-37,8 partículas/dia considerando os sais com menos e mais partículas insolúveis com uma média de 16,12 partículas/dia. O Decreto N° 75.697, de 6 de maio de 1975 traz como valor máximo de impurezas insolúveis no sal refinado 0,1% (BRASIL, 1975) e o decreto N.º 12.486, de 20 de outubro de 1978 considera em 0,2% o máximo de substâncias insolúveis em água no sal refinado (BRASIL, 1978). Considerando o valor máximo de 0,2%, para cada quilo de sal, 2 gramas de partículas insolúveis seriam permitidas. Mesmo com todos os sais avaliados apresentando valor inferior a 2 gramas de partículas insolúveis, verifica-se uma falta de conhecimento sobre a composição dessas partículas, que pode incluir a existência de microplásticos, e sobre seu risco de ingestão.

5.3 Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia Raman

A comparação dos espectros Raman dos plásticos amostrados e das partículas apresentadas indica a presença de plástico em sais de origem marinha como já relatado em GÜNDOĞDU (2018) e KARAMI et al. (2017).

A partícula 1R (figura 13a) apresenta semelhanças com o polietileno em 1296 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} e uma pequena evidência das bandas 1063 cm^{-1} e 1131 cm^{-1} percebidas pela formação de pequenos picos. A presença da banda adicional entre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1} nessa partícula pode ser referente à interferência de alguma incrustação ou caracterizar o polipropileno (841 cm^{-1}). O espectro ruidoso dificultou a avaliação assertiva da banda, contudo a partícula 1R também se assemelha ao espectro de polipropileno em outras bandas: 1330 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} e/ou 1458 cm^{-1} (não é possível diferenciar as bandas no espectro devido à formação de apenas um pico sobre as duas frequências), 2840 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} e 2952 cm^{-1} .

A semelhança dessa partícula com dois polímeros comerciais pode indicar também a presença de uma blenda, ou seja, o resultado da mistura de dois ou mais polímeros que permite a produção de compostos com propriedades específicas. À medida que os requisitos de desempenho dos polímeros tornam-se mais exigentes, o uso de misturas e compostos tornam-se cada vez mais importantes. O uso da blenda PE-PP pode ser feito como material isolante na indústria de cabo, componentes de produtos industriais, materiais filmes e pode ser usada também como matéria prima para a reciclagem de polímeros. O objetivo da blenda é por exemplo, melhorar a resistência ao impacto do PP (SUBRAMANIAN, 2017). A avaliação do espectro de outro ponto da partícula 1R poderia ajudar na escolha assertiva entre polietileno, polipropileno ou blenda dos dois polímeros.

Para a partícula 2R (figura 14a) foi possível estabelecer uma escolha assertiva devido à semelhança com a molécula de polipropileno em 841 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , bandas de intensidades médias e fortes também encontradas na amostra de polipropileno pura (ANDREASSEN, 1999). Já a partícula 3R (figura 15a) apresenta bandas, mesmo com pouca intensidade, semelhantes ao poliestireno em 621 cm^{-1} , 999 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} e 3056 cm^{-1} . Em Palm (1951) foi mostrado que frequências do espectro do poliestireno ocorrem tanto no benzeno, como no estireno (anel), exceto as bandas 657 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} e 2935 cm^{-1} . A banda em 2886 cm^{-1} foi encontrada no espectro da partícula 3R, as outras envolvem o anel e suas ligações e vibrações, caracterizando o espectro único da partícula. O espectro da partícula 5R (figura 17a)

evidencia claramente as semelhanças com o poliestireno em todas as bandas representativas (621 cm^{-1} , 999 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} , 3056 cm^{-1}), sendo seu espectro muito parecido ao da amostra de plástico comercial (figura 12d).

Na partícula 4R (figura 16a) a semelhança com polietileno tereftalato consiste na presença das bandas 626 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} . As bandas encontradas são modos do anel (BOERIO; BAHL; MCGRAW, 1976) ou envolvem ligações com o anel e com o oxigênio, como frequência 1292 cm^{-1} (1295 cm^{-1} na figura 12b) atribuída ao anel e ao estiramento C=O (WANG et al., 2004). Tais características definem o espectro do polietileno tereftalato possibilitando também a escolha assertiva da partícula 4R.

Finalizando os espectros Raman, a figura 18 mostra 3 bandas do espectro do papel de filtro de fibra de vidro que caracterizam o vidro borossilicato (LENOIR et al., 2009). O espectro geral das partículas mostram que o filtro não interferiu nas medidas.

5.4 Avaliação da presença de microplásticos – Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A comparação dos espectros FT-IR dos plásticos amostrados e das partículas apresentadas indica a presença de plástico em sais de origem marinha como já relatado em IÑIGUEZ; CONESA; FULLANA (2017); RENZI; BLAŠKOVIĆ (2018); SETH; SHRIWASTAV (2018) e YANG et al. (2015).

A partícula 1 IR (figura 20a) apresenta bandas semelhantes ao polipropileno em 2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2869 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1164 cm^{-1} . Com uma grande intensidade na banda em 1164 cm^{-1} , porém a partícula 1IR (figura 20a) também apresenta bandas semelhantes ao poliestireno em 3029 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 760 e 700 cm^{-1} dificultando a afirmação do polímero correto. A dificuldade da escolha assertiva para o polímero na figura 1IR é causada pela presença de bandas evidentes características do polipropileno (1164 cm^{-1} que configura o balanço do CH_3 e 1370 cm^{-1} caracteriza a deformação angular de CH_3) e também do poliestireno (700 cm^{-1} e 760 cm^{-1} que são características do anel benzeno). Nesse caso também é possível considerar a presença de uma blenda, como mostrado na partícula 1R. Aplicações de blendas de PP-PS incluem vigas de proteção automotiva, pilares, equipamentos esportivos e recreativos, ferramentas de consumo, componentes de eletrodomésticos. O peso mais leve para o equilíbrio de dureza e rigidez dessas ligas é uma vantagem em comparação com ligas de policarbonato, por exemplo

(UTRACKI, 2013). A avaliação do espectro de outro ponto da partícula 1IR também poderia ajudar na escolha assertiva entre polipropileno, poliestireno ou blenda dos dois polímeros.

A partícula 2IR (figura 21a) apresenta bandas semelhantes ao polietileno tereftalato próximas a 2970 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 727 cm^{-1} diferenciando da amostra plástica de PET (figura 19b) apenas na banda 1263 cm^{-1} . As bandas indicadas em 1410 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 727 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações e modos do anel de benzeno (BOERIO; BAHL; MCGRAW, 1976; TADOKORO; TATSUKA; MURAHASHI, 1962), e possibilitaram a escolha assertiva de que a partícula 2IR corresponde ao polietileno tereftalato. Já a partícula 3IR (figura 22a) apresenta semelhanças com o polietileno nas bandas 2925 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} e 721 cm^{-1} . As bandas em 1470 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} não são evidentes na partícula, devido a um ruído aferido nessa faixa espectral, mas a presença das outras bandas possibilitam a comparação e escolha.

Finalizando os espectros FT-IR, a figura 23 mostra o espectro do papel de filtro de fibra de vidro exibindo principalmente as vibrações referentes ao borato, a Si-O-Si e B-O-Si em frequências próximas a 1070 cm^{-1} e 910 cm^{-1} (NOLAN et al., 2000; SHAO et al., 2015) característicos do vidro borossilicato. Apesar dos espectros apresentarem bandas próximas às bandas do filtro, a forma e aumento da faixa de frequência das bandas das amostras evidenciam a presença de outro material junto ao filtro e a presença de outras bandas nas partículas tornam possível a comparação com as amostras de plásticos comerciais.

5.5 Presença de microplásticos nos sais

A presença de bandas em faixas espectrais comuns em polímeros causou incerteza na identificação assertiva do plástico comparado com as partículas amostradas. As bandas que aparecem nos polímeros podem ser atribuídas a partes específicas da molécula, produzindo as frequências de grupo. Bandas IR e Raman são fortes e bem definidas, por exemplo, para as vibrações de estiramento CH características de alifáticos. Bandas de estiramento metil CH tipicamente ocorrem entre $2975\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ e $2885\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$. E bandas de estiramento metileno CH ocorrem tipicamente em $2940\text{-}2915\text{ cm}^{-1}$ e $2870\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ (LARKIN, 2011). Além disso, como já citado, a presença de biofilmes, impurezas e contaminantes (RENNER et al., 2019; SHIM; HONG; EO, 2017), degradação do material (KARAMI et al., 2017), combinação com aditivos de polímeros e tamanho pequeno das partículas (LI; LIU; PAUL CHEN, 2018) podem gerar um espectro ruidoso, sobreposição de bandas e acréscimo de bandas de outras substâncias.

A dificuldade de estabelecer ao certo qual polímero a partícula comparada se refere, não exclui a possibilidade de evidência dos plásticos polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e/ou poliestireno (PS) nas amostras, assim como em Karami et al. (2017) que também confirmaram em sua análise como principais polímeros o polipropileno (40%), polietileno (33,3%), polietileno tereftalato (6,66%), polisopreno ou PS (6,66%). SETH e SHRIWASTAV (2018) obtiveram como composição geral de todas as partículas a dominação de poliésteres (61%, sendo 7% polietileno tereftalato), seguido de polietileno (~22%) e poliamida (~16%). YANG et al. (2015) também encontraram como principais partículas plásticas o polietileno tereftalato (27,3%), polietileno (20,5%), poliéster (13,6%) poly(1-butene) 9,1% e polipropileno (2,3%). E as fibras verificadas por Iñiguez; Conesa e Fullana (2017) eram compostas em sua maioria por polietileno tereftalato (83,3%), polietileno (3,3%) e polipropileno (6,7%). O aspecto e as cores das partículas de microplásticos nesse estudo também indica a origem secundária desses microplásticos.

As embalagens com o conteúdo de sal marinho verificado no estudo têm como principal polímero o polietileno (PE) e apesar de partículas analisadas nesse estudo apresentarem bandas semelhantes à amostra de polietileno, a presença de partículas análogas aos outros plásticos comparados, mostra que os microplásticos podem vir de outras fontes diferentes da embalagem. Karami et al. (2017) verificaram que algumas partículas isoladas das amostras tinham composição semelhante à sua embalagem, o que poderia levar a contaminação do produto, porém a hipótese foi rejeitada após considerar que todos os fragmentos ou filmes estavam corroídos, indicando a presença a longo tempo no ambiente. Renzi e Blašković (2018) também excluíram a correlação entre embalagem e presença de fibras no interior do produto após os resultados das análises em μ FT-IR.

Como observado na avaliação de partículas insolúveis presentes nos sais, e apesar de microplásticos não semelhantes à embalagem, a contaminação pode ocorrer durante os estágios de processamento do produto. Conforme mencionado em Yang et al. (2015), devido a diferentes métodos de investigação, é difícil obter relações precisas entre os microplásticos do mar e encontrados nos sais de origem marinha. Caso esse contaminante venha mesmo do mar, a alteração do tamanho das partículas no processo de refinamento também pode modificar o padrão de tamanho das partículas de microplásticos encontradas, indicando o sal refinado como uma amostra não precisa do meio ambiente. Desta forma, o sal grosso pode apresentar maior representatividade do campo, e conseqüentemente pode ser melhor indicativo de microplásticos originados do mar.

Apesar da impossibilidade de quantificar a fração de microplástico presente no sal e especificar sua origem, em uma pequena quantidade de espectros comparados, nota-se partículas indicativas de microplásticos. Considerando a grande quantidade de partículas insolúveis encontradas e não verificadas, a presença de microplástico nos sais do Brasil pode ser significativa. O consumo de microplásticos, além das partículas resulta também na possibilidade de consumo de contaminantes, visto que uma variedade de produtos químicos adicionais pode ser incorporada aos plásticos durante o processo de fabricação e desagregar do polímero plástico (CROMPTON, 2007) e que, além disso, devido à afinidade dos produtos químicos com sua superfície hidrofóbica, caso esses plásticos sejam originados do mar eles podem adsorver compostos da água da circundante (TEUTEN et al., 2009). Não se sabe os potenciais riscos dessa ingestão, no entanto, com a hipótese de que esses resíduos possam vir do mar, relatos destacando a alteração de efeitos fisiológicos em experimentos de microplásticos com organismos, juntamente ao fato de que há uma tendência de aumento de plásticos nos oceanos nos próximos anos, é provável que conseqüentemente ocorra um crescimento do seu consumo, o que alerta para a necessidade de maior atenção aos potenciais riscos dessa ingestão.

6. CONCLUSÃO

Os sais consumidos no Brasil são de origem marinha e a avaliação realizada no atual estudo, considerando sal refinado e sal grosso, indica a presença de partículas insolúveis e microplásticos nesses sais. Na comparação entre sais grossos e sais refinados, a maior parte dos sais refinados apresenta mais partículas insolúveis e uma tendência dessas partículas em exibirem área e diâmetro de Feret menores do que nos sais grossos. Sendo assim, o processo de refinamento do sal, além de proporcionar uma granulação mais fina, pode também fragmentar o resíduo. Ao observar todos os sais, nota-se uma quantidade de partículas insolúveis mais baixa do que os valores máximos permitidos considerando os decretos consultados, porém, é necessário ponderar que a atualização das informações referentes ao assunto é extremamente importante, já que não se sabe a composição exata de todas essas partículas e quais os potenciais efeitos da ingestão delas. Nesse aspecto, além das partículas, vale ressaltar a ingestão de substâncias associadas ao processamento do sal para consumo, visto que no estudo, além da aparência e peso diferenciados de uma das amostras, ocorreu a exclusão de uma marca em embalagem de polietileno tereftalato antes da avaliação, devido a impossibilidade de pesagem e visualização das partículas; essa amostra continha uma camada de gel espessa no filtro após a filtração do sal. Apesar da hipótese do gel ser anti-umectante, substância apresentada na composição do produto nas embalagens dos sais, não foram feitas análises confirmativas e também não sabe-se o potencial risco de ingestão dessa substância.

A investigação em FT-IR e Raman de poucas partículas insolúveis encontradas, indica a possibilidade da presença de uma quantidade significativa de microplásticos nos sais. Os microplásticos encontrados: polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) também foram apontados nos estudos com sais realizados em outros países. Estudos posteriores, acessibilidade de metodologias e até a elaboração de um protocolo específico são necessários para a indicação da quantidade, potenciais riscos e origem dos microplásticos. Torna-se importante também, a busca da associação desses microplásticos com o campo (oceanos) ou com o processamento. Nesse cenário, a partir da avaliação é possível sugerir que o sal grosso apresenta maior representatividade do campo, podendo ser utilizado para melhores avaliações da presença de microplásticos e até mesmo ajudar a monitorar a presença de microplástico nos oceanos.

REFERÊNCIAS

- ANDRADY, A. L. **Plastics and the environment**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003.
- ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011.
- ANDRADY, A. L. **Plastics and Environmental Sustainability**. Hoboken: Wiley, 2015.
- ANDREASSEN, E. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene. In: KARGER-KOCSIS, J. (Ed.). **Polypropylene: An A-Z reference**. Polymer Science and Technology Series. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. p. 320–328.
- ARAUJO, C. F. et al. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. **Water Research**, v. 142, p. 426–440, 2018.
- BARNES, D. K. A. Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris. **Nature**, v. 416, n. 6883, p. 808–809, 2002.
- BARNES, D. K. A. et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1985–1998, 2009.
- BARROWS, A. P. W.; CATHEY, S. E.; PETERSEN, C. W. Marine environment microfiber contamination: Global patterns and the diversity of microparticle origins. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 275–284, 2018.
- BATEL, A. et al. Transfer of benzo[a]pyrene from microplastics to *Artemia nauplii* and further to zebrafish via a trophic food web experiment: CYP1A induction and visual tracking of persistent organic pollutants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 1656–1666, 2016.
- BATTULGA, B.; KAWAHIGASHI, M.; OYUNTSETSEG, B. Distribution and composition of plastic debris along the river shore in the Selenga River basin in Mongolia. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019.
- BEATLEY, T.; BROWER, D.; SCHWAB, A. K. **An Introduction to Coastal Zone Management: Second Edition**. Washington: Island Press, 2002.
- BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. **Marine Anthropogenic Litter**. German: Springer, 2015.
- BOERIO, F. J.; BAHL, S. K.; MCGRAW, G. E. Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 14, n. 6, p. 1029–1046, 1976.
- BRASIL. Decreto nº 75.697, de 06 de maio de 1975. Aprova padrões de identidade e qualidade para o sal destinado ao consumo humano. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 7 maio 1975. Disponível em: <<http://legis.senado.gov.br/norma/498337>>. Acesso em: 24 abr. 2019

BRASIL. Decreto nº 12.486, de 20 de outubro de 1978. Normas Técnicas Especiais relativas a Alimentos e Bebidas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 21 out. 1978. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/norma/74240>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (ED.). **Sumário Mineral 2016**. v. 36, p. 131, jun. 2018.

BROWNE, M. A. et al. Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis* (L.). **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 5026–5031, 1 jul. 2008.

BROWNE, M. A. et al. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 21, p. 9175–9179, 2011.

COLE, M. et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.

COLE, M. et al. Microplastic Ingestion by Zooplankton. **Environmental science & technology**, v. 47, 21 maio 2013.

CROMPTON, T. R. **Additive Migration from Plastics Into Foods: A Guide for Analytical Chemists**. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing, 2007.

DAVIS, J. S. Structure, function, and management of the biological system for seasonal solar saltworks. **Global NEST Journal**, v. 2, n. 3, p. 217–226, 2000.

ENGLER, R. E. The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 22, p. 12302–12315, 2012.

ERIKSEN, M. et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. **PLOS ONE**, v. 9, n. 12, p. e111913, 2014.
FARRELL, P.; NELSON, K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). **Environmental Pollution**, v. 177, n. Supplement C, p. 1–3, 2013.

FENDALL, L. S.; SEWELL, M. A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 8, p. 1225–1228, 2009.

GALGANI, F. et al. **Marine Strategy Framework Directive: Task Group 10 Report Marine litter**. [s.l.] European Commission Joint Research Center, 2010.

GALL, M. J. et al. The laser-Raman spectrum of polyethylene: The assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 28, n. 8, p. 1485–1496, 1972.

GALL, S. C.; THOMPSON, R. C. The impact of debris on marine life. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, n. 1–2, p. 170–179, 2015.

GALLOWAY, T. S. Micro- and Nano-plastics and Human Health. In: **Marine Anthropogenic Litter**. German: Springer, Cham, 2015. p. 343–366.

GEWERT, B. et al. Abundance and composition of near surface microplastics and plastic debris in the Stockholm Archipelago, Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1, p. 292–302, 2017.

GOULLETQUER, P. et al. **Biodiversity in the Marine Environment**. France: Springer Science & Business Media, 2014.

GULMINE, J. V. et al. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, n. 5, p. 557–563, 2002.

GÜNDOĞDU, S. Contamination of table salts from Turkey with microplastics. **Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment**, v. 35, n. 5, p. 1006–1014, 2018.

HARDESTY, B. D. et al. Using Numerical Model Simulations to Improve the Understanding of Micro-plastic Distribution and Pathways in the Marine Environment. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, 2017.

HERRERA, A. et al. Novel methodology to isolate microplastics from vegetal-rich samples. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 1, p. 61–69, 2018.

HURLEY, R. R. et al. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 13, p. 7409–7417, 2018.

ÍÑIGUEZ, M. E.; CONESA, J. A.; FULLANA, A. Microplastics in Spanish Table Salt. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 8620, 2017.

IVAR DO SUL, J. A.; COSTA, M. F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 352–364, 2014.

JAHNKE, A. et al. Reducing Uncertainty and Confronting Ignorance about the Possible Impacts of Weathering Plastic in the Marine Environment. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 4, n. 3, p. 85–90, 2017.

JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 768–771, 2015.

JERONIMO, C. E. et al. Beneficiamento do sal: uma visão dos riscos ambientais. **HOLOS**, v. 3, n. 0, p. 148–160, 2013.

KAPOSI, K. L. et al. Ingestion of Microplastic Has Limited Impact on a Marine Larva. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 3, p. 1638–1645, 2014.

KÄPPLER, A. et al. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 29, p. 8377–8391, 2016.

KARAMI, A. et al. The presence of microplastics in commercial salts from different countries. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.

KAZA, S. et al. **What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. Washington: The World Bank, 2018.

KERSHAW, P. J.; ROCHMAN, C. M. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part 2 of a global assessment. **Reports and studies - IMO/FAO/Unesco-IOC/WMO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP) eng no. 93**, 2015.

KOOI, M. et al. Ups and Downs in the Ocean: Effects of Biofouling on Vertical Transport of Microplastics. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 14, p. 7963–7971, 2017.
KRIMM, S.; LIANG, C. Y.; SUTHERLAND, G. B. B. M. Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 25, n. 3, p. 549–562, 1956.

KÜHN, S.; REBOLLEDO, E. L. B.; FRANEKER, J. A. VAN. Deleterious Effects of Litter on Marine Life. In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. (Eds.). **Marine Anthropogenic Litter**. German: Springer International Publishing, 2015. p. 75–116.

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**. Springer Series on Environmental Management. Springer New York, 1997. p. 99–139.

LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. Waltham: Elsevier, 2011.

LENOIR, M. et al. Quantitation of sulfate solubility in borosilicate glasses using Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 28, p. 1468–1473, 2009.

LENZ, R. et al. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 82–91, 2015.

LI, J.; LIU, H.; PAUL CHEN, J. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. **Water Research**, v. 137, p. 362–374, 2018.

LIANG, C. Y.; KRIMM, S. Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene. **Journal of Polymer Science**, v. 27, n. 115, p. 241–254, 1958.

LIANG, C. Y.; KRIMM, S. Infrared spectra of high polymers: Part IX. Polyethylene terephthalate. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 3, n. 1, p. 554–574, 1959.

LÖDER, M. G. J. et al. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. **Environmental Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 563–581, 2015.

LÖDER, M. G. J.; GERDTS, G. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M.

(Eds.). **Marine Anthropogenic Litter**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 201–227.

LÖNNSTEDT, O. M.; EKLÖV, P. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. **Science**, v. 352, n. 6290, p. 1213–1216, 2016.

LOTZE, H. K. et al. Depletion, Degradation, and Recovery Potential of Estuaries and Coastal Seas. **Science**, v. 312, n. 5781, p. 1806–1809, 2006.

MATO, Y. et al. Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 2, p. 318–324, 2001.

MAXIMENKO, N.; HAFNER, J.; NIILER, P. Pathways of marine debris derived from trajectories of Lagrangian drifters. **Marine Pollution Bulletin**, At-sea Detection of Derelict Fishing Gear. v. 65, n. 1, p. 51–62, 2012.

MOLNAR, J. L. et al. Assessing the global threat of invasive species to marine biodiversity. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 6, n. 9, p. 485–492, 2008.

MOORE, C. J. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. **Environmental Research**, v. 108, n. 2, p. 131–139, 2008.

MUELLER, R.-J. Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. **Process Biochemistry**, From Biochemical Engineering to Systems Biology In honour of Dr. Wolf-Dieter Deckwer. v. 41, n. 10, p. 2124–2128, 2006.

MURRAY, F.; COWIE, P. R. Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 6, p. 1207–1217, 2011.

NAYLOR, C. et al. Raman-Spectroscopy Employed for the Determination of the Intermediate Phase in Polyethylene. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2969–2978, 1995.

NELMS, S. E. et al. Plastic and marine turtles: a review and call for research. **ICES Journal of Marine Science**, v. 73, n. 2, p. 165–181, 2016.

NODA, I. et al. Group Frequency Assignments for Major Infrared Bands Observed in Common Synthetic Polymers. In: MARK, J. E. (Ed.). . **Physical Properties of Polymers Handbook**. New York, NY: Springer New York, 2007. p. 395–406.

NOLAN, M. et al. Spectroscopic Investigations of Borosilicate Glass and Its Application as a Dopant Source for Shallow Junctions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 8, p. 3100–3105, 8 2000.

NUELLE, M.-T. et al. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 161–169, 2014.

PALM, A. Raman Spectrum of Polystyrene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1320–1324, 1951.

PARKER, F. **Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine**. New York: Springer Science & Business Media, 2012.

PARKER, M. A.; EGGERS, D. F. Infrared Spectra of Carbon Dioxide Films at Nonnormal Incidence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 11, p. 4354–4355, 1966.

RENNER, G. et al. Data preprocessing & evaluation used in the microplastics identification process: A critical review & practical guide. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 111, p. 229–238, 2019.

RENNER, G.; SCHMIDT, T. C.; SCHRAM, J. Characterization and Quantification of Microplastics by Infrared Spectroscopy. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 75p. 67–118.

RENZI, M.; BLAŠKOVIĆ, A. Litter & microplastics features in table salts from marine origin: Italian versus Croatian brands. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 62–68, 1 out. 2018.

RIBEIRO, F. et al. Microplastics effects in *Scrobicularia plana*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, n. 1–2, p. 379–391, 2017.

RIBEIRO-CLARO, P.; NOLASCO, M. M.; ARAÚJO, C. Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2017. 75p. 119–151.

RIOS, L. M.; MOORE, C.; JONES, P. R. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 8, p. 1230–1237, 2007.

ROCHA, R.; COSTA, D.; M A LUCENA FILHO, A. **Tropical solar saltworks - influence and challenges in the coexistence with traditional populations in the Brazilian northeast region**. In Proceedings of the 9th International Symposium on Salt. Beijing: Sha Zuoliang (Ed.), Gold Wall Press, Vol. A: 2009. 877-881 p.

RODRIGUES, M. O. et al. Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems. **Ecological Indicators**, v. 89, p. 488–495, 2018.

RYAN, P. G. et al. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1999–2012, 2009.

RYAN, P. G. Ingestion of Plastics by Marine Organisms. In: TAKADA, H.; KARAPANAGIOTI, H. K. (Eds.). **Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment**. The Handbook of Environmental Chemistry. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 235–266.

SAJIKI, J.; YONEKUBO, J. Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species. **Chemosphere**, v. 51, n. 1, p. 55–62, 1 abr. 2003.

SALVADOR CESA, F.; TURRA, A.; BARUQUE-RAMOS, J. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings. **Science of The Total Environment**, v. 598, n. Supplement C, p. 1116–1129, 2017.

SANTILLO, D.; MILLER, K.; JOHNSTON, P. Microplastics as contaminants in commercially important seafood species. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 516–521, 2017.

SARNO, F. et al. Estimativa de consumo de sódio pela população brasileira, 2008-2009. **Revista de Saúde Pública**, v. 47, n. 3, p. 571–578, 2013.

SEARLE, N. D. Environmental Effects on Polymeric Materials. In: ANDRADY, A. L. (Ed.). **Plastics and the Environment**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2003. p. 311–358.

SETH, C. K.; SHRIWASTAV, A. Contamination of Indian sea salts with microplastics and a potential prevention strategy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 30, p. 30122–30131, 2018.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

SHAO, G. et al. Thermal shock behavior and infrared radiation property of integrative insulations consisting of MoSi₂/borosilicate glass coating and fibrous ZrO₂ ceramic substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 270, p. 154–163, 2015.

SHARMA, S.; CHATTERJEE, S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 27, p. 21530–21547, 2017.

SHIM, W. J.; HONG, S. H.; EO, S. E. Identification methods in microplastic analysis: a review. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1384–1391, 2017.

SIMMONDS, M. P. Cetaceans and Marine Debris: The Great Unknown. **Journal of Marine Biology**, 2012.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561–584, 2008.

SOUZA, K. G.; MARTINS, L. R. Recursos Minerais Marinhos: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento. **GRAVEL**, v. 6, n. 1, p. 99–124, 2008.

SUBRAMANIAN, M. N. **Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology**, John Wiley & Sons, Inc. 2017.

TADOKORO, H. et al. Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. V. Isotactic Polypropylene and Its Deuteroderivatives. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 4, p. 1432–1449, 1965.

TADOKORO, H.; TATSUKA, K.; MURAHASHI, S. Infrared absorption spectra and structure of polyethylene terephthalate. **Journal of Polymer Science**, v. 59, n. 168, p. 413–423, 1962.

TAGG, A. S. et al. Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 12, p. 6032–6040, 16 2015.

TALSNESS, C. E. et al. Components of plastic: experimental studies in animals and relevance for human health. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2079–2096, 2009.

TANABE, S. POPs—need for target research on high risk stage. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 7, p. 609–610, 2004.

TASUMI, M. **Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2014.

TEUTEN, E. L. et al. Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 22, p. 7759–7764, 2007.

TEUTEN, E. L. et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2027–2045, 2009.

THOMPSON, J. M. **Infrared Spectroscopy**. Singapore: CRC Press, 2018.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838–838, 2004.

UNEP. **Valuing plastic: the business case for measuring, managing and disclosing plastic use in the consumer goods industry**. 2014.

UNEP. **Biodegradable plastics and marine litter: misconceptions, concerns and impacts on marine environments**. Nairobi: United Nations Environment Programme (UNEP), 2015.

UNEP. **Marine Plastic Debris and Microplastics - Global lessons and research to inspire action and guide policy change**. Nairobi: United Nations Environment Programme (UNEP), 2016.

UNEP. **Exploring the Potential for Adopting Alternative Materials to Reduce Marine Plastic Litter**. 2017.

UTRACKI, L. A. **Commercial Polymer Blends**. Springer Science & Business Media, 1998.

VIANELLO, A. et al. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Pressures, Stresses, Shocks and Trends in Estuarine Ecosystems. v. 130, p. 54–61, 2013.

WALTHER, G.-R. et al. Alien species in a warmer world: risks and opportunities. **Trends in Ecology & Evolution**, v. 24, n. 12, p. 686–693, 2009.

WANG, J. et al. The effects of amorphous carbon films deposited on polyethylene terephthalate on bacterial adhesion. **Biomaterials**, v. 25, n. 16, p. 3163–3170, 2004.

WATTS, A. J. R. et al. Ingestion of Plastic Microfibers by the Crab *Carcinus maenas* and Its Effect on Food Consumption and Energy Balance. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 24, p. 14597–14604, 15 dez. 2015.

WILCOX, C.; SEBILLE, E. VAN; HARDESTY, B. D. Threat of plastic pollution to seabirds is global, pervasive, and increasing. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 112, n. 38, p. 11899–11904, 2015.

WOOL, R. P. et al. Infrared and raman spectroscopy of stressed polyethylene. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 24, n. 5, p. 1039–1066, 1986.

WORM, B. et al. Impacts of Biodiversity Loss on Ocean Ecosystem Services. **Science**, v. 314, n. 5800, p. 787–790, 2006.

WRIGHT, S. L.; THOMPSON, R. C.; GALLOWAY, T. S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. **Environmental Pollution**, v. 178, n. Supplement C, p. 483–492, 2013.

YANG, D. et al. Microplastic Pollution in Table Salts from China. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 22, p. 13622–13627, 2015.

ZHANG, H. Transport of microplastics in coastal seas. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 199, n. Supplement C, p. 74–86, 2017.

ZHAO, S. et al. An approach for extraction, characterization and quantitation of microplastic in natural marine snow using Raman microscopy. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1470–1478, 2017.

ZHU, C. et al. **Investigation of Raman spectra of polyethylene terephthalate**. International Symposium on Photonics and Optoelectronics 2015. **Anais...** In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOTONICS AND OPTOELECTRONICS 2015. International Society for Optics and Photonics, 22 ago. 2015Disponível em:

<<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/9656/96560E/Investigation-of-Raman-spectra-of-polyethylene-terephthalate/10.1117/12.2205157.short>>. Acesso em: 24 mar. 2019

ZOLOTAREV, V. M. Comparison of polystyrene IR spectra obtained by the T, R, ATR, and DR methods. **Optics and Spectroscopy**, v. 122, n. 5, p. 749–756, 2017.