

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

NICOLI GOMES DE MORAES

Análise de microplásticos no Rio Tietê – SP:  
Identificação, caracterização e quantificação de poluentes orgânicos adsorvidos

Piracicaba

2022



NICOLI GOMES DE MORAES

Análise de microplásticos no Rio Tietê – SP:  
Identificação, caracterização e quantificação de poluentes orgânicos adsorvidos

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

Piracicaba

2022

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Moraes, Nicoli Gomes

Análise de microplásticos no Rio Tietê – SP: Identificação, caracterização e quantificação de poluentes orgânicos adsorvidos / Nicoli Gomes de Moraes; Valdemar Luiz Tornisielo - - Piracicaba, 2022.

206 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, 2022.

1. Bifenilas policloradas 2. Contaminação ambiental – Rio Tietê 3. Ecotoxicologia 4. Monitoramento ambiental 5. Plásticos 6. Poluição da água 7. Poluição de rios I. Título.

CDU (628.39 + 678.5)

**Elaborada por:**

Marilia Ribeiro Garcia Henyei

CRB-8/3631

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

*Ao meu filho, Davi. Obrigada por existir!*



“(...) O Tietê deu a São Paulo tudo quanto possuía: o ouro das areias, a força das águas, a fertilidade das terras, a madeira das matas, os mitos do sertão. Despiu-se de todo encanto e de todo mistério: despoetizou-se e empobreceu por São Paulo e pelo Brasil.”

(Alcântara Machado)





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois é Ele quem me deu forças, saúde e me sustentou até aqui.

Ao Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela orientação, pelos conselhos e pela paciência.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, pela oportunidade e por disponibilizar assistência e recursos para o desenvolvimento desse trabalho.

À Universidade de São Paulo e ao seu corpo docente, direção e administração, pela alta qualidade do ensino oferecido, mesmo diante das limitações impostas pela pandemia do Covid-19.

Ao pessoal da Comissão de Pós-graduação do CENA-USP, por serem pessoas sempre tão prestativas e atenciosas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de mestrado.

Aos técnicos Rodrigo Pimpinato e Carlos Doreli, pela ajuda com os equipamentos, pelos ensinamentos e pela amizade.

Aos meus amados pais, meu marido, meu filho, familiares e amigos que, sempre apoiaram os meus sonhos e me ajudaram a chegar até essa etapa da minha vida.

À Vanessa Takeshita, pela amizade, conselhos e ajuda na escrita do projeto e da dissertação.

Ao Felipe Machado, pela ajuda nas coletas e pela amizade.

À Glaucia Olivatto e à Ana Laura, por todo o apoio durante o desenvolvimento do projeto.

Enfim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.



## RESUMO

MORAES, N. G. **Análise de microplásticos no Rio Tietê – SP: Identificação, caracterização e quantificação de poluentes orgânicos adsorvidos.** 2022. 206 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

Microplástico (MP) é uma classe de compostos que contempla diferentes materiais sintéticos poliméricos na faixa de tamanho entre 5mm e 1 $\mu$ m. Esses materiais já foram encontrados em todas as matrizes ambientais e possuem grande potencial poluidor. Além de apresentar riscos físicos, químicos e biológicos para organismos na base da cadeia alimentar, comprometem a qualidade das águas. No Brasil, a ocorrência, distribuição, caracterização e os impactos dessa nova classe de poluentes ainda é pouco estudada, sobretudo em água doce. O principal objetivo desse estudo foi investigar a ocorrência de MPs em quatro pontos no rio Tietê-SP e avaliar a presença e a concentração de bifenilas policloradas (PCBs) sorvidas à essas partículas e a macrolásticos. Os pontos amostrais no Rio Tietê compreendem: Biritiba-Mirim (P1), Santana do Parnaíba (P2), Tietê (P3) e o reservatório de Barra Bonita localizado em Anhembi, SP (P4). Para a determinação da ocorrência de MPs, cerca de 200 litros de água superficial foram coletados com balde de alumínio e despejados em esquema de peneiras granulométricas de 0,106 e 5,6 mm. Os MPs foram quantificados e classificados por cor, tamanho e morfologia. A identidade química dos polímeros foi determinada pela técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). As concentrações de MPs variaram de 6,67 a 1530 partículas m<sup>-3</sup>, sendo mais elevadas no P2 e P3. Para a análise de PCBs sorvidos, os MPs foram coletados por meio de redes de plânctons fixadas em cada ponto de amostragem, durante 30 minutos ou até a colmatagem. Os macrolásticos foram coletados de maneira semelhante no P2 e P3, porém, no P1 e P4, eles foram coletados nas margens do rio. Todos os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Os parâmetros utilizados para validação se mostraram adequados para o objetivo proposto, sendo eles a linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, robustez e os limites de detecção e quantificação. As concentrações totais de PCBs em MPs e em macrolásticos variaram entre 20,53 a 133,12 ng g<sup>-1</sup> e entre de 24,98 a 40,99 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. Espera-se que os resultados encontrados contribuam para elucidar a relação entre MPs e poluentes orgânicos em água doce e que forneçam informações relevantes sobre o atual cenário dos MPs no Rio Tietê e dos possíveis riscos químicos associados ao transporte de PCBs por meio dessas partículas.

**Palavras-chave:** Microplásticos na água doce. Contaminação ambiental. FTIR. GC-MS. Bifenilas policloradas.



## ABSTRACT

MORAES, N. G. **Analysis of microplastics in the Tietê River – SP:** Identification, characterization and quantification of adsorbed organic pollutants. 2022. 206 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

Microplastic (MP) is a class of compounds that includes different polymeric synthetic materials in the size range between 5mm and 1 $\mu$ m. These materials have already been found in all environmental matrices and have great polluting potential. In addition to presenting physical, chemical and biological risks to organisms at the base of the food chain, they compromise water quality. In Brazil, the occurrence, distribution, characterization and impacts of this new class of pollutants is still poorly studied, especially in freshwater. The main objective of this study was to investigate the occurrence of MPs at four points in the Tietê-SP river and to evaluate the presence and concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) sorbed to these particles and to macroplastics. The sampling points in the Tietê River include: Biritiba-Mirim (P1), Santana do Parnaíba (P2), Tietê (P3) and the Barra Bonita reservoir located in Anhembi, SP (P4). To determine the occurrence of MPs, about 200 liters of surface water were collected with an aluminum bucket and poured into a 0.106 and 5.6 mm granulometric sieves scheme. MPs were quantified and classified by color, size and morphology. The chemical identity of the polymers was determined by vibrational mid-infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR). MPs concentrations ranged from 6.67 to 1530 particles m<sup>-3</sup>, being higher in P2 and P3. For the analysis of sorbed PCBs, the MPs were collected through nets of plankton fixed at each sampling point, for 30 minutes or until clog. Macroplastics were collected in a similar way in P2 and P3, however, in P1 and P4, they were collected from the river banks. All extracts were analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The parameters used for validation proved to be adequate for the proposed objective, being them linearity, sensitivity, precision, accuracy, robustness and limits of detection and quantification. The total concentrations of PCBs in MPs and macroplastics ranged from 20.53 to 133.12 ng g<sup>-1</sup> and from 24.98 to 40.99 ng g<sup>-1</sup>, respectively. We expect that the results found can elucidate the relationship between MPs and organic pollutants in freshwater and provide relevant information about the current scenario of MPs in the Tietê River and the possible chemical risks associated with the transport of PCBs through these particles.

**Keywords:** Microplastics in fresh water. Environmental contamination. FTIR. GC-MS. Polychlorinated biphenyls.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estimativa de vida útil de produtos plásticos por setor (em anos). Adaptado de (ZAMORA et al., 2020). Fonte: imagens de licença livre do Google.....	33
Figura 3.2- Exemplos de classes morfológicas de microplásticos mais reportadas na literatura. Fonte: Autoria própria. ....	36
Figura 3.3 - Representação dos microplásticos de origem primária e secundária. Adaptado de <a href="https://encounteredu.com/multimedia/images/sources-of-microplastics">https://encounteredu.com/multimedia/images/sources-of-microplastics</a> . Fonte das imagens: imagens de licença livre do Google e Adobe stock.....	37
Figura 3.4- Principais fontes e rotas de microplásticos para o ambiente aquático. Fonte: Autoria própria. ....	39
Figura 3.5 - Síntese dos principais fatores que influenciam a interação entre microplásticos e poluentes químicos no ambiente aquático. Fonte: Adaptado de Menéndez-Pedriza; Jaumot, 2020. ....	42
Figura 3.6 - Instrumentação básica do cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massas. Fonte: Adaptado de Evers (2015). ....	45
Figura 3.7 - Representação das colunas empacotadas e das colunas capilares utilizadas para a separação cromatográfica em cromatografia gasosa. Fonte: Adaptado de Harris (2008). ....	46
Figura 3.8 - Principais tipos de vibrações moleculares. O sinal (+) indica movimentação do plano da página em direção ao leitor, enquanto o sinal (-) indica movimentação na direção oposta. Fonte: Adaptado de Skoog (2006). ....	49
Figura 3.9 - Diagrama esquemático do espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Fonte: Adaptado de Tavares (2012). ....	50
Figura 4.1 - Síntese das etapas de amostragem, preparo, triagem, categorização, caracterização e identificação de microplásticos realizadas no presente estudo. ....	72
Figura 4.2 – Diferentes imagens do rio Tietê: A) proximidades da nascente do rio, em Salesópolis – SP; B) Atividades realizadas no Rio Tietê, no início do século XX; C) Desassoreamento do trecho entre a Barragem Edgar de Souza e o Cebolão por meio de escavadeiras hidráulicas do DAEE; D) Visão aérea de um trecho canalizado na capital de São Paulo; E) Espumas tóxicas geradas após quedas no município de Salto- SP; F) Barramento de Barra Bonita – SP; G) Lixo arrastado pelo rio Tietê após enchentes no município de Anhembi – SP; e H) Rio Tietê após o barramento de Barra Bonita, onde há atividades de pesca artesanal. Fonte das imagens: <a href="https://www.saopaulo.sp.gov.br/">https://www.saopaulo.sp.gov.br/</a> , <a href="https://g1.globo.com/https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Rio_tiete.jpg">https://g1.globo.com/https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Rio_tiete.jpg</a> .....	74

Figura 4.3- Localização dos quatro pontos de coleta de microplásticos ao longo do Rio Tietê, SP. ....	75
Figura 4.4 - Coleta de microplásticos a partir de uma ponte sobre o rio Tietê, em Biritiba-Mirim /SP.....	78
Figura 4.5 - Balança analítica utilizada nas etapas de pesagem.....	79
Figura 4.6 - Esquema empilhado de peneiras utilizado para a separação granulométrica das amostras de microplásticos. ....	80
Figura 4.7 - Esquema utilizado para a categorização dos microplásticos na etapa de triagem. Fonte: Adaptado de Olivatto (2017). ....	81
Figura 4.8 - Barquinha confeccionada em folha alumínio (aproximadamente 10 cm de comprimento) para pesagem das categorias por amostra.....	82
Figura 4.9 - Estereomicroscópio óptico (Leica, modelo EZ4EA) pertencente ao laboratório de Biotecnologia Vegetal do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da USP. ....	83
Figura 4.10 - Espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - VERTEX 70 / BRUKER do laboratório multiusuário do Instituto de Química da Unesp – Araraquara. ....	84
Figura 4.11 - Partículas representativas das categorias: 1) Pellet; 2) Microbreads; 3) Fibras; 4) Espuma; 5.1) Filme transparente; 6.1.1) Fragmento transparente rígido; e 6.1.2) Fragmento transparente maleável.....	87
Figura 4.12 - Partículas representativas da categoria fragmentos, nas subcategorias: 6.2.1) Fragmento branco rígido; 6.2.1) Fragmento Branco maleável; 6.3.1) Fragmento preto rígido; 6.3.2) Fragmento preto maleável; 6.4.1) Fragmento colorido rígido; e 6.4.2) Fragmento colorido maleável.....	88
Figura 4.13 - Filmes transparentes com aspecto envelhecido.....	90
Figura 4.14 - Representação gráfica dos polímeros identificados (%) por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	92
Figura 4.15 - Espectro de absorvância obtido na análise da amostra de pellet por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas. ....	93
Figura 4.16 - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento branco rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas. ....	94



Figura 4.17 - Espectro de absorvância obtido na análise da amostra de filme transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.....	95
Figura 4.18 - Espectro de absorvância obtido na análise da amostra de microbread por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.....	96
Figura 4.19 - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fibra por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PET. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.....	97
Figura 4.20 - Espectro de absorvância de uma amostra do tipo fragmento preto rígido obtido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente a mistura dos polímeros PP e PE. Os comprimentos de onda destacados em caixas são característicos do PE, os comprimentos de onda sublinhados são característicos do PP e os comprimentos de onda sem marcação são característicos de ambos os polímeros, PE e PP.....	98
Figura 4.21 - Sobreposição do espectro da amostra e do espectro da base de dados do OPEN SPECY, para determinação da identidade química da amostra fragmento preto rígido. ....	99
Figura 4.22 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de secas, em 2020. Fonte: SIBH.DAEE. ....	101
Figura 4.23 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de cheias, em 2021. Fonte: SIBH.DAEE. ....	101
Figura 4.24 - Representação gráfica da concentração de microplásticos coletados nos diferentes pontos e períodos de coleta de acordo com a classificação de tamanho.....	106
Figura 4.25 - Representação gráfica da concentração de microplásticos coletados nos diferentes pontos e períodos de coleta de acordo com as categorias.....	111
Figura 5.1 - Representação de uma estrutura química geral de bifenilas policloradas (PCBs), em que n = 1 a 10 cloros. Fonte: Penteado e Vaz (2001). ....	146
Figura 5.2 - Localização dos quatro pontos de coleta de microplásticos e macroplásticos ao longo do Rio Tietê, SP.....	148
Figura 5.3 - Rede posicionada no rio Tietê com o auxílio de cordas. ....	151

Figura 5.4 - Moinho criogênico Freezer Mill, modelo 6870 do laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP).....	152
Figura 5.5 – Macroplásticos após serem cortados com tesoura.....	153
Figura 5.6 – Cromatógrafo gasoso (Agilent Technologies, modelo 7820A) acoplado a espectrômetro de massas (Agilent Tchnologies, modelo 5975C,) do laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP).....	159
Figura 5.7 - Programação da rampa de temperatura do forno da coluna do Cromatógrafo gasoso.....	159
Figura 5.8 – Fluxograma do método para análise de bifenilas policloradas (PCBs) em microplásticos (MPs) e macroplásticos. Fonte: Adaptado de Colabuono (2011).....	162
Figura 5.9 - Espectro referente aos íons das 6 bifenilas policloradas (PCBs) monitoradas.	163
Figura 5.10 - Cromatograma dos 6 congêneres de bifenilas policloradas (PCBs) analisadas nesse estudo e seus respectivos tempos de retenção. ....	165
Figura 5.11 - Espectros de massa dos 6 congêneres de bifenilas policloradas (PCBs) analisadas nesse estudo e seus respectivos tempos de retenção.....	166
Figura 5.12 - Sobreposição do cromatograma do extrato da matriz (em vermelho) e do cromatograma do padrão contendo o mix de bifenilas plicloradas (PCBs) (em azul), na concentração de 0,1 µg ml <sup>-1</sup> .....	167
Figura 5.13 - Curvas de calibração entre a matriz (extrato de mistura de plásticos virgens) e solvente (n-hexano), para as seis bifenilas policloradas (PCBs). ....	169
Figura 5.14 - Recuperações (%) obtidas para as seis bifenilas policloradas (PCBs) nos níveis de concentração de 0,025; 0,1 e 0,5 µg ml <sup>-1</sup> . A faixa de aceitação (70 a 120%) está delimitada pelas linhas vermelhas. ....	172
Figura 5.15 - Representação das rampas de temperatura da coluna que foram alteradas em ± 10°C.....	174
Figura 5.16 - Gráfico representativo das quantidades (em %) dos microplásticos analisados por categoria morfológica. ....	176
Figura 5.17 – Exemplos de microplásticos coletados nas águas superficiais do rio Tietê através da rede de Plâncton. ....	177
Figura 5.18 – Exemplos de macroplásticos após moagem em moinho criogênico. ....	178
Figura 5.19 – Espectro de absorvância obtido na análise de um fragmento de macroplástico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total	

atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.....	179
Figura 5.20 – Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra de microplástico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.....	180
Figura 5.21 – Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra de microplástico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente a um material não identificado. As bandas indicadas em vermelho são características do polímero PP.....	181
Figura 5.22 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de secas, em 2020. Fonte: gerado pelo sistema SIBH.DAEE: <a href="http://sibh.dae.sp.gov.br/chuva">http://sibh.dae.sp.gov.br/chuva</a> . .....	183
Figura 5.23 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de cheias, em 2021. Fonte: gerado pelo sistema SIBH.DAEE: <a href="http://sibh.dae.sp.gov.br/chuva">http://sibh.dae.sp.gov.br/chuva</a> . .....	183
Figura 5.24 - Distribuição média de cada congênere de bifenila policlorada (PCB) detectado nos microplásticos. ....	190
Figura 5.25 - Distribuição média de cada congênere de bifenila policlorada (PCB) detectado nos macroplásticos.....	190



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais polímeros produzidos mundialmente, suas estruturas químicas, principais aplicações e códigos de coleta seletiva. ....	32
Tabela 3.2 - Densidade dos principais polímeros plásticos encontrados na composição de microplásticos em ambientes de água doce. Fonte: Moret-Ferguson et al. (2010). ....	40
Tabela 4.1 - Locais dos pontos de coletas de microplásticos e suas respectivas coordenadas geográficas. ....	76
Tabela 4.2 - Classes de tamanho para categorização das partículas. ....	80
Tabela 4.3 - Recuperação do método de preparo e categorização das amostras. ....	85
Tabela 4.4 - Categorias de microplásticos encontrados após triagem das amostras. ....	86
Tabela 4.5 - Identidade química das partículas analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR). ....	91
Tabela 4.6 - Resultados da análise gravimétrica I para as amostragens A (entre 15 e 17/09 de 2020) e B (30/09 a 01/10 de 2020) do período de seca e para as amostragens A (entre 09/03 e 11/03 de 2021) e B (entre 17/03 e 19/03 de 2021) do período de cheia. ....	102
Tabela 4.7 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens A (entre 15 e 17/09 de 2020) do período de seca. ....	103
Tabela 4.8 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens B (30/09 a 01/10 de 2020) do período de seca. ....	104
Tabela 4.9 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens A (entre 09/03 e 11/03 de 2021) do período de cheia. ....	104
Tabela 4.10 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens B (entre 17/03 e 19/03 de 2021) do período de cheia. ....	105
Tabela 4.11 - Abundância de microplásticos por categoria e por classe de tamanho para a amostragem A do período de seca. ....	107
Tabela 4.12 - Abundância de microplásticos por categoria e por classe de tamanho para a amostragem B do período de seca. ....	108
Tabela 4.13 - Abundância de microplásticos por categoria e por classe de tamanho para a amostragem A do período de cheia. ....	109
Tabela 4.14 - Abundância de microplásticos por categoria e por classe de tamanho para a amostragem B do período de cheia. ....	110
Tabela 4.15 – Concentração média de microplásticos em sistemas de água doce de diversas regiões do mundo. ....	115

Tabela 5.1 - Locais dos pontos de coletas de microplásticos e macroplásticos, com suas respectivas coordenadas geográficas. ....	149
Tabela 5.2 - Lista dos congêneres de bifenilas policloradas analisadas, nomenclatura IUPAC (do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry), respectivos íons monitorados e tempos de retenção. ....	160
Tabela 5.3 – Tempos de retenção (tr) referentes aos 6 congêneres de bifenilas policloradas (PCBs) monitoradas. ....	163
Tabela 5.4 - Coeficiente de determinação, relação entre os coeficientes angulares do solvente e da matriz e F (Snedecor) para comparação das inclinações. ....	168
Tabela 5.5 - Dados obtidos pela regressão e pela ANOVA na análise de linearidade da curva de calibração. ....	170
Tabela 5.6 - Limites de detecção e de quantificação obtidos para as seis bifenilas policloradas (PCBs) estudadas. ....	171
Tabela 5.7 - Recuperações (%) e desvios padrões relativos (DPRs) (%) obtidos para as seis bifenilas policloradas (PCBs) nos níveis de concentração de 0,025; 0,1 e 0,5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ . ....	172
Tabela 5.8 – Valores de desvio padrão relativo (DPR) obtidos nas análises de repetibilidade e precisão intermediária dos analitos. ....	173
Tabela 5.9 – Recuperações (%) e desvios padrões relativos (DPRs) (%) obtidos pelas variações da temperatura da coluna e do fluxo do gás de arraste. ....	175
Tabela 5.10 - Concentrações médias individuais e totais (em $\text{ng g}^{-1}$ de amostra) das bifenilas policloradas (PCBs) encontradas nos microplásticos durante coletas na seca (setembro/outubro 2020) e na cheia (março 2021). ....	185
Tabela 5.11 - Concentrações médias individuais e totais (em $\text{ng g}^{-1}$ de amostra) das bifenilas policloradas (PCBs) encontradas nos macroplásticos durante coletas na seca (setembro 2020) e na cheia (março 2021). ....	186
Tabela 5.12 – Concentrações de bifenilas policloradas (PCBs) em microplásticos relatadas em outros estudos. ....	188

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>25</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
2.1.	Objetivos Gerais .....	28
2.2.	Objetivos Específicos .....	28
<b>3.</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>29</b>
3.1.	Plásticos: Principais Características.....	29
3.2.	Importância do Plástico .....	30
3.3.	Plásticos no Ambiente .....	33
3.4.	Microplásticos: Definições .....	35
3.5.	Microplásticos em Ambientes Aquáticos: Fontes e Dinâmica .....	38
3.6.	Riscos dos Microplásticos para a Biota Aquática.....	40
3.7.	Metodologias Analíticas para aAnálise de Poluentes Orgânicos em Microplásticos .....	42
3.8.	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (GC-MS).....	44
3.9.	Métodos para a Determinação da Identidade Dos Microplásticos.....	47
3.10.	Espectroscopia no Infravermelho e Análise Por FTIR-ATR.....	49
3.11.	Considerações Finais .....	51
	Referências.....	52
<b>4.</b>	<b>Ocorrência de microplásticos em águas superficiais do Rio Tietê - SP .....</b>	<b>67</b>
	Resumo.....	67
	Abstract .....	68
4.1.	Introdução .....	69
4.2.	Objetivos.....	71
4.2.1.	Objetivos gerais .....	71
4.2.2.	Objetivos específicos .....	71
4.3.	Metodologia.....	72
4.3.1.	Área de estudo .....	72
4.3.2.	Materiais e reagentes .....	76
4.3.3.	Amostragem de microplásticos.....	77
4.3.4.	Preparo das amostras .....	78
4.3.5.	Análise gravimétrica I.....	79
4.3.6.	Triagem e categorização de microplásticos .....	79
4.3.7.	Análise gravimétrica II .....	82

4.3.8.	Caracterização visual das partículas.....	82
4.3.9.	Determinação da identidade química dos polímeros.....	83
4.3.10.	Controle de qualidade .....	84
4.4.	Resultados e Discussão .....	85
4.4.1.	Recuperação do método de preparo e categorização das amostras .....	85
4.4.2.	Análises qualitativas .....	85
4.4.3.	Análises quantitativas .....	99
4.1.	Conclusão.....	116
	Referências .....	117
	Apêndices .....	126

<b>5.</b>	<b>Ocorrência de bifenilas policloradas em micro e macroplásticos coletados nas águas superficiais do Rio Tietê- SP.....</b>	<b>142</b>
	Resumo .....	142
	Abstract .....	143
5.1.	Introdução .....	144
5.2.	Objetivos .....	146
5.2.1.	Objetivos específicos .....	146
5.2.2.	Objetivos específicos .....	146
5.3.	Metodologia .....	147
5.3.1.	Área de estudo.....	147
5.3.2.	Materiais e reagentes.....	149
5.3.3.	Amostragem de microplásticos .....	150
5.3.4.	Triagem e moagem dos microplásticos.....	151
5.3.5.	Amostragem de macroplásticos .....	153
5.3.6.	Triagem e moagem dos macroplásticos .....	153
5.3.7.	Caracterização visual dos microplásticos e dos macroplásticos por microscopia óptica.....	154
5.3.8.	Identificação química das amostras por FTIR-ATR .....	154
5.3.9.	Análises químicas .....	157
5.3.10.	Protocolos de extração de bifenilas policloradas .....	158
5.3.11.	Condições de análise no cromatógrafo gasoso e no espectrômetro de massas .....	158
5.3.12.	Validação do método de análise.....	154
5.4.	Resultados e Discussões.....	162
5.4.1.	Condições de análise no espectrômetro de massas .....	162
5.4.2.	Validação do método .....	164
5.4.3.	Caracterização visual e identificação química das amostras.....	176
5.4.4.	Análise de bifenilas policloradas em micro e macroplásticos do rio Tietê.....	181



5.5.	Conclusões.....	192
	Referências.....	193
	Apêndices.....	201
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>206</b>



## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O termo "plástico" refere-se a polímeros sintéticos e semi-sintéticos produzidos, principalmente, a partir da polimerização de monômeros de origem fóssil e que podem ser facilmente moldados pela ação da pressão e/ou calor (COSTA et al., 2016).

Dentre todos os tipos de polímeros plásticos existentes, o polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS) e o polietileno tereftalato (PET) constituem mais de 90% de todo o plástico já produzido mundialmente (ANDRADY, 2017).

O tempo estimado de decomposição desses polímeros pode variar entre 100 e 450 anos no ambiente (CINQUENTH, 2004). Considerando esse fato, é possível que resíduos dos primeiros plásticos, desenvolvidos no início do século XX, ainda sejam encontrados no ambiente (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

A partir de 1950 o plástico passou a ser produzido em alta escala, devido ao seu baixo custo de produção e às suas propriedades como leveza, alongamento, impermeabilidade, resistência, transparência, isolamento térmico e elétrico (ANDRADY, 2017). Atualmente, é difícil imaginar um mundo sem plástico, pois além de estar presente na composição e na embalagem de muitos produtos, pesquisas conduzidas nos últimos anos, revelaram que a sua presença também é marcante nas diferentes matrizes ambientais (KAVASAN et al., 2021; QIN et al., 2020; CABLE et al., 2017).

O Brasil contribui com 2,4% da produção mundial de plástico e é responsável pelo descarte de mais de 11 milhões de toneladas de plástico por ano (RITCHIE; ROSER, 2018; ABIPLAST, 2017). Dentre os municípios brasileiros, apenas 18% possuem coleta seletiva (INEAM, 2015), no entanto, as informações recentes acerca das taxas de reciclagem divergem muito entre si, 25,8 % segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) e 1, 28% segundo relatório do Fundo Mundial para a Natureza (WWF, em inglês, *World Wide Fund for Nature*), (WWF, 2019; ABIPLAST, 2017).

Dificuldades na gestão e gerenciamento ao longo de todo o ciclo de vida do plástico vêm provocando consequências econômicas, sociais e ambientais (KEDZIERSKI et al., 2020), como a redução da vida útil de aterros, obstrução de sistemas de drenagem hídrica, diminuição da qualidade do ar, do solo e da água, degradação de habitats, morte de animais por enredamento, ingestão ou sufocamento, entre outros (CHEN et al., 2021; PICCARDO et al., 2020). Além disso, uma outra classe de resíduos plásticos, os microplásticos (MPs), têm sido foco de estudo nos últimos anos (PELLINI et al., 2018).

MP é uma classe de contaminantes emergentes que contempla partículas sólidas sintéticas e matrizes poliméricas, com tamanho entre 1µm e 5 mm (FRIAS; NASH, 2019). Em 1970, foram relatados pela primeira vez, durante coletas de plâncton na América do Norte (COE; ROGERS, 1996), e desde então, já foram encontrados em todos os compartimentos ambientais (LU et al., 2020; ABBASI et al., 2019; KOELMANS et al., 2019).

No ambiente aquático, os MPs podem oferecer riscos físicos para a biota, podem servir como substrato para microrganismos e podem liberar aditivos tóxicos, como plastificantes e retardantes de chama (DUI; COORS, 2016). Além disso, devido a sua hidrofobicidade, os MPs podem sorver poluentes químicos presentes na água (como metais e poluentes orgânicos), alterando o destino, e, possivelmente, podem influenciar a disponibilidade e a toxicidade desses contaminantes para os organismos (HUANG et al., 2021).

Embora já existam dados acerca do comportamento e a dinâmica dos MPs em diferentes corpos d'água (; LUO et al., 2019; TAN et al., 2019; HARTMANN et al., 2017), informações a respeito da toxicidade, da magnitude dos impactos ecológicos e dos impactos na saúde humana ainda são inconclusivas (OLIVATTO et al., 2018; PRATA, 2018; WRIGHT, THOMPSON; GALLOWAY, 2013).

No Brasil, a maioria dos estudos sobre a ocorrência, distribuição e os impactos dessa nova classe de poluentes foram realizados no ambiente marinho, sendo escassas as informações em ecossistemas de água doce (WAGNER; LAMBER, 2018; OLIVATTO et al., 2018).

De acordo com Peng et al. (2017) a abundância de MPs em ambientes de água doce é comparável à abundância em ambientes marinhos, em razão de que os rios recebem direta e indiretamente grande carga de resíduos e contaminantes provenientes da ação antropogênica. Ademais, os parâmetros analisados nas análises de qualidade de água pelas agências reguladoras brasileiras, não incluem a avaliação da presença de microplásticos (BRASIL, 2005).

Tendo em vista a importância dos rios como fonte de água para o abastecimento da população e ao mesmo tempo, como fonte de MPs para o ambiente marinho (cerca de 80%), é fundamental conhecer a dinâmica desses poluentes e suas interações com poluentes orgânicos em corpos de água doce (OLIVATTO et al., 2018; LI et al., 2017).

O rio Tietê é um dos maiores e mais importantes corpos d'água do estado de São Paulo, entretanto, o mesmo recebe grande carga poluidora ao longo de toda a sua extensão (ROCHA et al., 2011). À vista disso, determinar a concentração de MPs e de poluentes

orgânicos associados a tais partículas é relevante para direcionar medidas de gestão de resíduos e de monitoramento mais eficientes.

Considerando a problemática dos MPs, duas hipóteses foram elaboradas: 1) O rio Tietê está contaminado com MPs de diversas identidades poliméricas. 2) Existem bifenilas policloradas (PCBs, em inglês *Polychlorinated Biphenyls*) sorvidos aos MPs e aos macroplásticos do rio Tietê.

A partir dessas hipóteses, foram determinados os objetivos e a metodologia desse estudo. Para melhor organização e compreensão de todas as etapas realizadas, este trabalho foi dividido em 3 capítulos. No primeiro, foi realizada a revisão bibliográfica de toda a temática abordada. O segundo refere-se a análise da ocorrência, triagem, categorização e identificação química dos MPs encontrados no rio Tietê. Por fim, o terceiro aborda a validação do método cromatográfico e a determinação de PCBs em micro e macroplásticos encontrados nos quatro pontos de coleta do rio Tietê.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos Gerais

Investigar a abundância de MPs e a ocorrência de PCBs sorvidos a MPs e macrolásticos provenientes das águas superficiais do Rio Tietê – SP.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a abundância de MP nas águas superficiais do rio Tietê em quatro pontos diferentes;
- Classificar as amostras de MPs encontradas no rio Tietê por tipo morfológico, tamanho, cor, e determinar a identidade química dos polímeros por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR, em inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance*);
- Analisar quais são os polímeros de plástico predominantes na superfície da coluna d'água do Rio Tietê - SP;
- Analisar a influência espacial e temporal, por meio da amostragem em quatro diferentes pontos de coleta no Rio Tietê - SP entre os períodos de cheia e estiagem, na composição qualitativa e quantitativa dos MPs;
- Adaptar uma metodologia simples e rápida para a extração de PCBs sorvidos a MPs e macrolásticos;
- Adaptar e validar um método de determinação de PCBs sorvidos a partículas de plástico por meio de GC-MS; e
- Aplicar o método de extração e quantificação de PCBs em amostras de MPs e macrolásticos do rio Tietê.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Plásticos: Principais Características

O ano de 1907 marca o início da indústria mundial de plásticos, com a síntese da baquelite (PLASTICSEUROPE, 2013) – primeiro polímero totalmente sintético, desenvolvido pelo químico belga Leo Hendrik Baekeland (ABIPLAST, 2017). Entretanto, foi somente a partir da década de 1950 que o plástico passou a ser aplicado em massa aos mais diversos setores, tornando-se um dos materiais mais importantes para a economia global (COLE et al., 2011).

Em resumo, os plásticos são materiais poliméricos formados por macromoléculas e estas, por sua vez, são geradas a partir da união de monômeros pelo processo químico de polimerização (MÜLHAUPT, 2013). Os polímeros plásticos podem ser de origem natural – polímeros já existentes na natureza como algodão, seda, látex e caseína do leite – ou sintética – polímeros obtidos por meio de polimerização sintética, como PE, PVC, PET, PP, PS (CIRINO; LINO; TEIXEIRA, 2017).

Quanto à fusibilidade, os polímeros são divididos em duas categorias: 1) termoplásticos, que não sofrem modificações na estrutura química em função de aquecimento, ou seja, podem ser fundidos novamente após o resfriamento e são, portanto, recicláveis; e 2) termofixos, que não podem ser fundidos novamente após resfriamento pois o aquecimento provoca mudanças em sua estrutura química (VASCONCELOS, 2019).

Uma outra maneira de categorizar os plásticos é de acordo com a matéria-prima, que pode ser de origem fóssil, como petróleo e gás natural, ou de origem biológica e renovável, como cana-de-açúcar, milho, microrganismos, entre outros (GEYER, 2020). Este último, mais conhecido como biopolímero, possui propriedades físico-químicas semelhantes aos plásticos convencionais e vêm ganhando interesse nos últimos anos, entretanto, constituem menos de 1% de todo o plástico produzido no mundo atualmente (KÜMMERER; CLARK; ZUIN, 2020).

De maneira geral, os plásticos de origem fóssil não são biodegradáveis, pois a estabilidade química de suas longas cadeias moleculares impede que sejam completamente decompostos em um curto período de tempo (ZUMSTEIN et al., 2019). Dentre os polímeros biológicos, existem alguns que são realmente biodegradáveis, porém, é equivocado pensar que todos eles possuem essa característica (BRIGHAM, 2017; BRODIN et al., 2017).

Um exemplo típico de biopolímero biodegradável é o polihidroxialcanoato (PHA) – grupo de poliésteres naturais sintetizados por microrganismos na forma de moléculas de armazenamento de carbono e energia (BÁTORI et al., 2018; VOLOVA et al., 2007). Os

PHAs podem ser empregados na confecção de sacolas, implantes médicos, fios de sutura, embalagens, entre outros (NARANCIC et al., 2020). Sua produção em alta escala apresenta alto custo, o que reduz, consideravelmente, a competitividade com os plásticos de origem petroquímica (LIU; LI; ZHANG, 2019; MÜLHAUPT, 2013).

Com o intuito de modificar e melhorar as propriedades funcionais dos produtos plásticos, uma ampla variedade de aditivos químicos pode ser adicionada aos polímeros puros, por exemplo, plastificantes, retardantes de chama, lubrificantes, agentes de expansão, corantes, antioxidantes, estabilizadores térmicos, agentes antiestáticos, entre outros (HAHLADAKIS et al., 2018).

Esses aditivos podem conter metais (alumínio, cobre, cobalto, níquel, estanho, entre outros) e moléculas orgânicas como ftalatos e bisfenol A (BPA) (BALBI et al., 2016; CAPOLUPO et al., 2020). Um levantamento realizado por Geyer, Jambeck e Law (2017), demonstrou que, em média, 93% da massa de um produto plástico é composta por resina polimérica e o restante, 7%, corresponde à quantidade de aditivos químicos.

### 3.2. Importância do Plástico

Houve uma época em que os objetos/materiais eram fabricados com foco em durabilidade: as embalagens, geralmente feitas de vidro, papel ou alumínio, podiam ser reutilizadas e ou/devolvidas; os alimentos e as bebidas eram comprados a granel e pouco se jogava fora (AGUIAR; ASENCIOS, 2021). Nos dias atuais, a maioria das embalagens passaram a ser descartáveis e o plástico tornou-se parte essencial do estilo de vida moderno (DU et al., 2020).

Notoriamente, o uso de materiais plásticos trouxe uma série de benefícios e comodidades para a vida humana, por exemplo (HAHLADAKIS et al., 2018; ANDRADY; NEAL, 2009):

- Maior conservação de alimentos a partir do uso de embalagens plásticas;
- Melhoria da aerodinâmica, economia de combustível e de emissões em automóveis e aeronaves em decorrência da substituição de metais por polímeros plásticos de baixa densidade;
- Desenvolvimento de equipamentos de segurança como roupas à prova de chamas, capacetes, óculos, máscaras, etc.;
- Redução de custos de artigos de vestuário que são produzidos com tecido sintético, como poliamida, poliéster, nylon; e



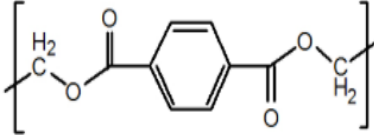

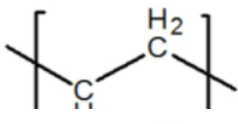

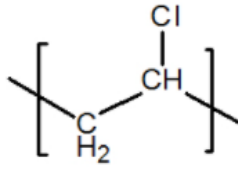

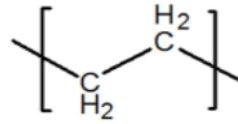

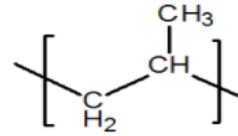

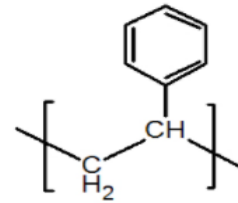


- Redução da contaminação em ambientes hospitalares pelo uso de materiais descartáveis (seringas, tubos, bolsas de sangue) e desenvolvimento de próteses mais leves.

Tendo em vista a versatilidade e o baixo custo de produção dos plásticos, a produção anual que se aproximava de 2 milhões de toneladas em 1950, aumentou significativamente para mais cerca de 380 milhões de toneladas, em 2019 (PLASCTIC EUROPE, 2020). Estima-se que até o ano de 2015, cerca de 8,3 bilhões de toneladas de plásticos já haviam sido produzidos no mundo todo (RITCHIE; ROSER, 2018).

Em 2019, aproximadamente 39,6% da produção total de resinas plásticas foi destinada ao setor de embalagens, seguido pelo setor de construção civil (20,4%), automotivo (6,2%) e de eletroeletrônicos (4,1%) (PLASCTIC EUROPE, 2020).

Segundo Zamora et al. (2020) os principais polímeros produzidos são o PP (18%), PEBD (polietileno de baixa densidade) (17%), PEAD (polietileno de alta densidade) (14%), PVC (10%), PET (9%), e PS (6%). Esses polímeros estão indicados na Tabela 3.1, juntamente com seus respectivos códigos de coleta seletiva, estrutura química e principais aplicações.

Tabela 3.1 - Principais polímeros produzidos mundialmente, suas estruturas químicas, principais aplicações e códigos de coleta seletiva.

Polímero	Estrutura química	Principais aplicações	Código de reciclagem
Teraftalato de polietileno (PET)		Garrafas de água, sucos e refrigerantes; Fibras têxteis; filmes e embalagens de alimentos.	 <b>PET</b>
Polietileno de alta densidade (PEAD)		Garrafas de leite; brinquedos; garrafas de cosméticos; utensílios domésticos	 <b>PEAD</b>
Policloreto de vinila (PVC)		Pisos e revestimentos de parede; tubulações; isolamento de cabos elétricos	 <b>PVC</b>
Polietileno de baixa densidade (PEBD)		sacos plásticos; bandejas; filmes plásticos; revestimentos de caixa de leite	 <b>PEBD</b>
Polipropileno (PP)		Embalagens de alimentos; partes automotivas; cadeirinhas de criança	 <b>PP</b>
Poliestireno (PS)		Embalagens de alimentos; isolamento de construções; segmento elétrico e equipamentos eletrônicos	 <b>PS</b>
Outros (por exemplo, ABS, PC, PA, e etc.)	Diversas	Telhas (PC), telas de toque (PMMA); produtos para o segmento médico, aeroespacial, agrícola, e etc.	 <b>OUTROS</b>

\*Fonte das imagens: [https://www.crq4.org.br/quimicaviva\\_plasticos](https://www.crq4.org.br/quimicaviva_plasticos) .

### 3.3. Plásticos no Ambiente

A maioria dos polímeros utilizados hoje, não são biodegradáveis, e uma vez descartados, representam um desafio para a gestão de resíduos (NAPPER; THOMPSON, 2020). Considerando o total de plásticos já produzidos mundialmente, calcula-se que 6,3 bilhões (71 %) já foram descartados, dos quais, 12 % foi incinerado, 9% foi reciclado e 79% está acumulado em aterros e no meio ambiente (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

A vida útil dos plásticos, isto é, o tempo médio de uso até o descarte, difere para cada setor consumidor e depende de como o material é projetado, fabricado e de qual a sua finalidade (FARACA; ASTRUP, 2019). Enquanto produtos de construção civil e peças de maquinário industrial podem ser utilizados durante décadas (20 a 35 anos), alguns itens, como canudos, copos e garrafas são descartados imediatamente após o primeiro uso (UNEP, 2018). A Figura 3.1, indica o tempo de vida útil de plásticos por setor de consumo.

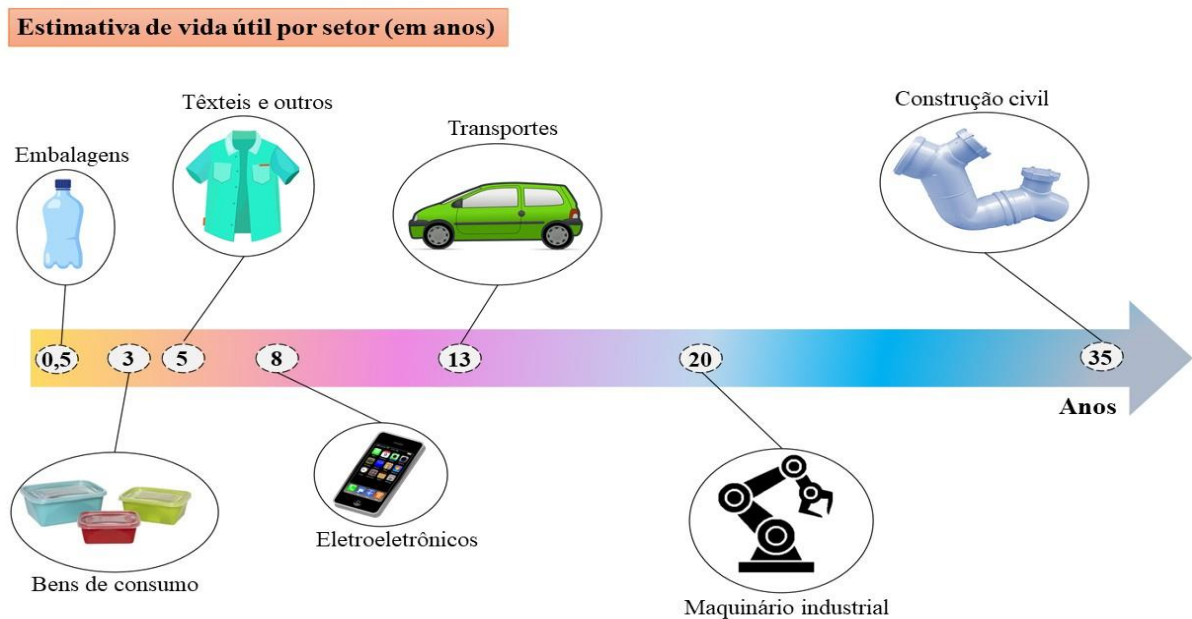


Figura 3.1 - Estimativa de vida útil de produtos plásticos por setor (em anos). Adaptado de (ZAMORA et al., 2020). Fonte: imagens de licença livre do Google.

O enorme volume de plásticos descartados de maneira inadequada resulta em impactos negativos ao meio ambiente e às atividades socioeconômicas (AJIBADE et al., 2021), pois afetam o turismo, comprometem sistemas de drenagem urbana, poluem ecossistemas aquáticos e terrestres, oferecem riscos para a vida silvestre e para a saúde humana (CHEN et al., 2021).

Em locais de lazer e recreação, a poluição plástica não compromete apenas a beleza paisagística, mas gera elevados custos de limpeza e reduz a balneabilidade de praias (BORRELLE et al., 2020; NG et al., 2018).

Diariamente, grandes quantidades de resíduos plásticos chegam até os ambientes marinhos (THUSHARI; SENEVIRATHNA, 2020). Se as taxas atuais de produção e de descarte indevido desses materiais não reduzirem, em 2050 poderá haver mais plásticos do que peixes nos oceanos (WORLD ECONOMIC FORUM, 2016).

Os detritos plásticos podem ocasionar a destruição de habitats naturais, induzir danos físicos aos animais silvestres, como emaranhamento e obstrução do trato digestivo (GALL; THOMPSON, 2015), podem alterar a biodiversidade pela introdução de espécies invasoras e favorecer a propagação de microrganismos patógenos (LI et al., 2021). Ainda, os aditivos inseridos durante a produção dos itens plásticos, podem ser liberados no ambiente pela ação de processos físicos, químicos, biológicos ou pela combinação destes (GUNAALAN; FABBRI; CAPOLUPO, 2020).

Quando comparado a outros tipos de materiais (como vidro, papel, tecido natural e madeira, por exemplo), os resíduos plásticos podem apresentar maior persistência no ambiente, além de maior diversidade de morfologia, tamanho, cor e plasticidade (ROSEVELT et al., 2013). Essa diversidade pode ser explicada, principalmente, pela variedade de polímeros plásticos existentes no mercado, pela ocorrência de misturas entre diferentes tipos de polímeros (de origem fóssil e renovável) no desenvolvimento de novos materiais, e pela aditivação química, que confere diferentes propriedades às resinas de plástico virgens (NASEEM et al., 2016).

Os aditivos químicos podem lixiviar dos produtos plásticos durante todo o seu ciclo de vida (PALUSELLI et al., 2019). O BPA, por exemplo, pode ser liberado de garrafas de água e embalagens ao longo do tempo sob condições normais de uso, no entanto, esse processo pode ser acelerado pela lavagem repetida, armazenamento de produtos ácidos e também pelo aquecimento do recipiente (VANDENBERG et al., 2007). Por possuir atividade estrogênica, o BPA pode atuar como desregulador endócrino, oferecendo riscos à biota e aos seres humanos (KUMAR, 2018). Estudos associaram o BPA a uma série de problemas de saúde, como puberdade precoce, infertilidade, distúrbios cardiovasculares, aumento do risco de câncer de mama e de próstata, alterações metabólicas, entre outros (PROSHAD et al., 2017).

Em decorrência da ação de processos de degradação (mecânica, hidrolítica, biológica e, sobretudo, fotolítica), os plásticos tendem a se fragmentar sucessivamente em partículas cada vez menores (BOYLE; ÖRMECI, 2020).

Com relação ao tamanho, os resíduos plásticos podem ser classificados em macrolásticos ( $> 2,5$  cm), mesoplásticos ( $\leq 2,5$  cm  $> 5$  mm), MPs ( $\leq 5$  mm  $> 1\mu\text{m}$ ) e nanoplásticos ( $\leq 1\mu\text{m}$ ), entretanto, ressalta-se que ainda não há consenso na literatura com relação às tais definições (NG et al., 2018; OLIVATTO et al., 2018; WANG; ZHENG; LI, 2018).

O impacto da poluição plástica é inversamente proporcional à dimensão dos fragmentos, isso porque, quanto menores, eles podem ser mais facilmente transportados, têm sua área superficial específica aumentada, podem afetar todos os níveis tróficos da cadeia alimentar (inclusive organismos microscópicos que não seriam diretamente impactados com plásticos de tamanhos maiores) e, a remoção torna-se mais complexa (SARKAR et al., 2021). Estudos mais recentes demonstraram que fragmentos menores, na faixa de tamanho de nanoplásticos, podem se acumular nos tecidos, atravessar a parede e as membranas celulares de organismos (WU et al., 2021).

Nos solos e em aterros sanitários, a presença de materiais plásticos pode provocar alterações geoquímicas e biofísicas (BOSKER et al., 2019), impactar direta e indiretamente no desenvolvimento de plantas e comunidades microbianas (JIANG et al., 2019; RILLIG et al., 2019), além de provocar efeitos adversos aos animais vertebrados e invertebrados (LAHIVE et al., 2019). Por exemplo, estudos constataram que a presença de partículas de tamanho inferior a  $500\mu\text{m}$  influenciam o comportamento de colêmbolos, alteram seu metabolismo e aumentam a taxa de mortalidade (LEONOV; TIUNOV, 2020).

Como mencionado acima, os impactos relacionados ao uso excessivo e ao manejo inadequado dos plásticos são numerosos, todavia, mesmo para as pessoas que buscam um estilo de vida mais sustentável, abster-se totalmente do uso desses materiais é inevitável, pois isso implicaria em renunciar privilégios sociais, qualidade de vida e até mesmo, acesso à tecnologia (ZAMORA et al., 2020).

### 3.4. Microplásticos: Definições

Os MPs compreendem uma classe muito diversificada de partículas que variam em termos de tamanho, morfologia, cor, origem, composição química, densidade, e outras características (STARK, 2019).

No início da década de 70, os MPs foram relatados pela primeira vez no oceano (CARPENTER; SMITH, 1972), entretanto, a terminologia e classificações vieram a ser propostas somente décadas a frente (a partir de 2004) e ainda hoje não há consenso na literatura (SORENSEN; JOVANOVIĆ, 2021). Por exemplo, Thompson et al. (2004)

definiram MPs como partículas de tamanho inferior a 5 mm, enquanto Hartmann et al. (2015) consideraram MPs entre 1µm e 1 mm. Recentemente, Frias e Nash (2019) descreveram MPs como partículas sólidas sintéticas e matrizes poliméricas, na faixa de tamanho entre 1µm e 5 mm.

A classificação com base na morfologia dos MPs configura outro aspecto em discussão, visto que muitos autores têm utilizado diferentes termos para descrever a mesma coisa (WESCH et al., 2017). De acordo com Frias et al. (2018), alguns dos tipos de MPs relatados com mais frequência são *pellets*, fragmentos, fibras, filmes, espuma e *microbreads*, (Figura 3.2).



Figura 3.2- Exemplos de classes morfológicas de microplásticos mais reportadas na literatura. Fonte: Autoria própria.

A morfologia é um valioso parâmetro para identificar o comportamento das partículas em diferentes matrizes, o risco de ingestão pela biota e a sua origem no ambiente (FU et al., 2020). Por exemplo, MPs do tipo fibras e *microbreads* geralmente são provenientes de efluentes domésticos, uma vez que podem ser gerados durante o processo de lavagem de tecidos sintéticos e pelo uso de cosméticos como cremes esfoliantes, respectivamente (LUSHER et al., 2020).

De acordo com a origem, os MPs podem ser classificados em primários e secundários (JAIKUMAR et al., 2019). Os MPs primários incluem materiais já fabricados em escala microscópica para posterior composição de produtos e embalagens, como *microbreads* e *pellets* (LEHTINIEMI et al., 2018). Os MPs secundários, por sua vez, são gerados a partir da

contínua fragmentação de plásticos maiores, por meio da combinação de processos bióticos e abióticos, incluindo: radiação UV, hidrólise, ação mecânica de ondas e ventos, alterações de condições ambientais, além de interações com diferentes organismos (PAÇO et al, 2017; COLE et al., 2011). Na Figura 3.3, estão representados os MPs de origem primária e secundária.

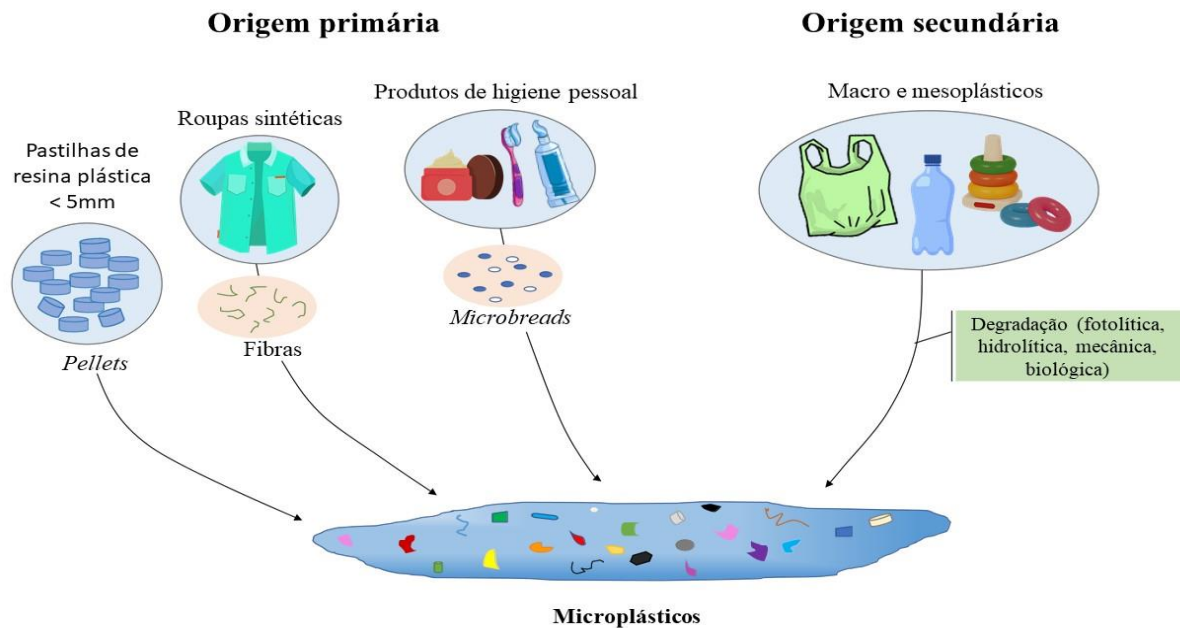


Figura 3.3 - Representação dos microplásticos de origem primária e secundária. Adaptado de <https://encounteredu.com/multimedia/images/sources-of-microplastics>. Fonte das imagens: imagens de licença livre do Google e Adobe stock.

A classificação das fibras têxteis com relação a sua origem (primária ou secundária) é também um tema em discussão pela comunidade científica (MONTAGNER et al., 2021). Enquanto alguns autores a classificam como MPs de origem primária, pelo fato de atingirem o ambiente nas mesmas dimensões em que foram geradas durante a lavagem de tecidos sintéticos (WANG et al., 2019), outros a definem como partículas de origem secundária em razão de resultarem do rompimento de fibras originalmente mais longas, ou seja, esse rompimento é interpretado como um processo de degradação (TURRA et al., 2020; CARR, 2017).

Com relação a cor das partículas, alguns autores não consideram que este seja um aspecto importante para a caracterização dos MPs (FRIAS; NASH, 2019). Contudo, o registro das cores pode ser relevante em estudos com organismos, dado que algumas espécies interagem intencionalmente com os MPs com base nas suas cores (WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013).

É importante destacar que a falta de consenso nas classificações e definições mencionadas acima, dificulta a comparação entre os estudos e pode ser atribuída, principalmente, à rápida expansão das pesquisas com MPs (ZHAO et al., 2018). Portanto, a padronização das terminologias e dos procedimentos é fundamental para melhorar a consistência dos dados e para promover uma compreensão sistemática da contaminação por MPs (BESLEY et al., 2017).

### 3.5. Microplásticos em Ambientes Aquáticos: Fontes e Dinâmica

Devido à versatilidade e ampla aplicação de materiais plásticos, as fontes de MPs são muito diversas, atingindo todas as matrizes ambientais (JIANG, 2018). No presente estudo, os MPs foram estudados no contexto de ambientes aquáticos, sobretudo, em água doce.

Por ser considerado o destino final dos MPs, a maioria das pesquisas existentes (cerca de 96%) foram realizadas em ecossistemas marinhos (LI; LIU; CHEN, 2018). Nos ecossistemas de água doce, os estudos são mais recentes e existem lacunas do conhecimento que precisam ser melhor investigadas, tais como o potencial tóxico dos MPs para organismos de diferentes níveis tróficos, sua distribuição e dinâmica nos diversos tipos de corpos d'água (rios, lagos, pântanos, mangues, águas subterrâneas, e etc.) (DUIS; COORS, 2016).

De maneira geral, os MPs podem atingir os ambientes aquáticos de diferentes maneiras, por exemplo, pelo escoamento de águas pluviais, pelo descarte inadequado de embalagens que são fragmentadas sucessivamente, por meio de lixiviação de aterros controlados e lixões, através de perdas acidentais de *pellets* durante transporte, pelo escoamento superficial de áreas agrícolas contaminadas, pelo descarte de materiais pela indústria pesqueira (como redes e cordas), entre outros (LI; ZHANG; TANG, 2020; ZHANG et al., 2020).

Segundo Tang et al. (2021) as estações de tratamento de águas residuárias (ETARs) configuram uma outra significativa fonte de MPs, visto que elas não promovem uma efetiva remoção dessas partículas. Assim, as ETARs podem contribuir para a dispersão de MPs por duas vias: 1) águas residuais, que são reintroduzidas em rios após o tratamento; e 2) lodos, que são frequentemente destinados a aterros ou aplicados em solos agrícolas como fertilizantes. As principais rotas e fontes dos MPs para os ambientes aquáticos foram esquematizadas na Figura 3.4.



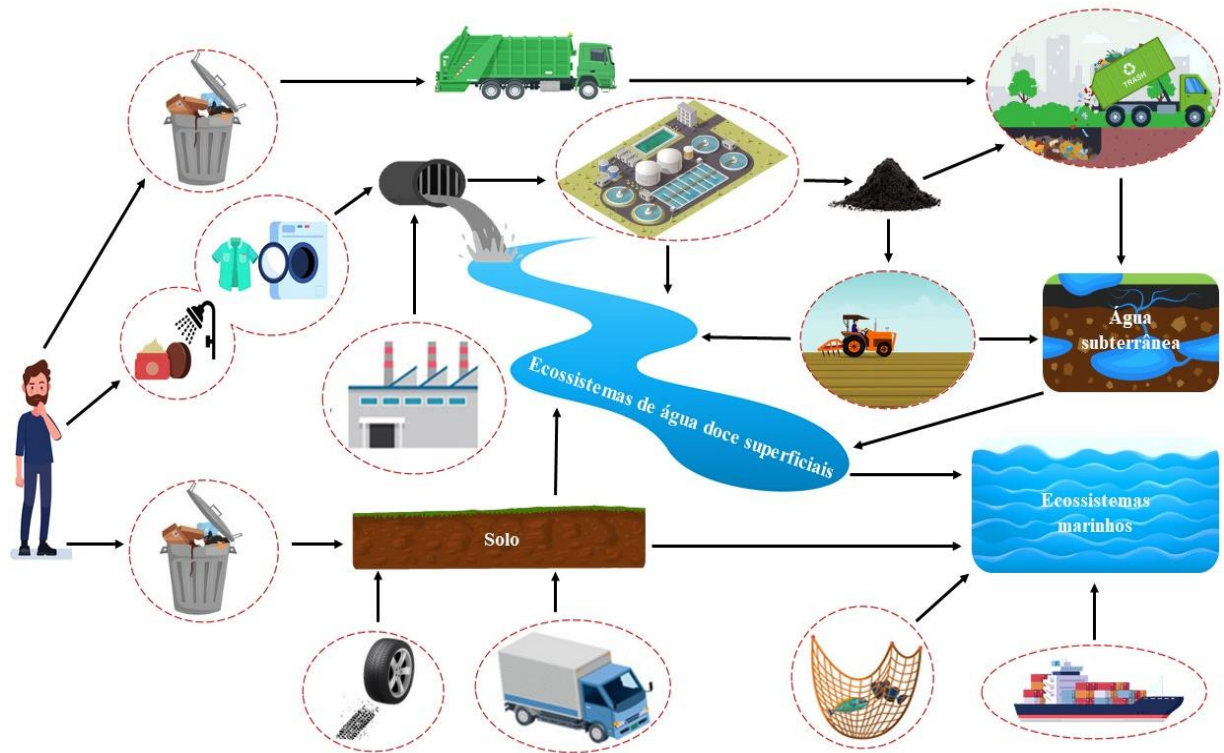


Figura 3.4- Principais fontes e rotas de microplásticos para o ambiente aquático. Fonte: Autoria própria.

O transporte e a distribuição dessas partículas dependem de fatores como morfologia, densidade, tamanho e composição química e ocorrem, principalmente, através de correntes oceânicas, ventos, escoamento superficial, lixiviação, fluxo dos rios e por meio de animais (KOUTNIK et al., 2021).

Em ambientes aquáticos, os MPs de baixa densidade distribuem-se principalmente na superfície da coluna d'água, e os de alta densidade nas partes mais profundas (OLIVATTO, 2018). A partir da formação de biofilmes e da incrustação de matéria orgânica, a densidade dos MPs pode aumentar e assim, sedimentar. Quando depositadas no fundo de corpos hídricos, as condições de temperatura e de iluminação permitem maior preservação dessas partículas, uma vez que os principais mecanismos de degradação de plásticos, a degradação termo e a foto-oxidativa, são inibidas (DE PAOLI, 2008). Na Tabela 3.2 estão indicados os valores de densidade dos principais polímeros plásticos encontrados em análises de MPs de águas superficiais, de acordo com revisão de Fahrenfeld et al. (2019). Esses valores se referem aos polímeros virgens e foram determinados por Móret-Ferguson et al. (2010).

Tabela 3.2 - Densidade dos principais polímeros plásticos encontrados na composição de microplásticos em ambientes de água doce. Fonte: Moret-Ferguson et al. (2010).

<b>Polímero</b>	<b>Densidade (g cm<sup>-3</sup>)</b>
Polietileno teraftalato (PET)	1,38 - 1,41
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	0,89 - 0,93
Polietileno de alta densidade (PEAD)	0,94 - 0,97
Polipropileno (PP)	0,85 - 0,92
Poliestireno (PS)	1,04 - 1,08
Policloreto de vinila (PVC)	1,16-1,41
Nylon (PA6)	1,15

### 3.6. Riscos dos Microplásticos para a Biota Aquática

Devido ao seu tamanho reduzido, os MPs encontram-se biodisponíveis para uma diversidade de organismos (KUMAR et al., 2021), podendo ser intencionalmente ingeridos, quando confundidos com alimentos, ou de maneira acidental, quando presentes no interior de presas (DAHLAGER; FREDSLUND, 2012). Os MPs podem também ser acidentalmente absorvidos através de guelras e brânquias (VON MOOS; BURKHARDT-HOLM; KÖHLER, 2012). Quanto menores e mais coloridas, maiores são as chances dessas partículas serem ingeridas (REMY et al., 2015).

Os MPs interagem e podem ser ingeridos por espécies aquáticas de todos os níveis tróficos (HUANG et al., 2021), entretanto, devido a fatores como diferenças de habitats, de tamanhos e capacidades regulatórias, a magnitude dos impactos não é a mesma para todos os organismos (DU et al., 2020).

Quando ingeridos, os MPs podem ocasionar obstrução do trato gastrointestinal, lesões internas e redução da ingestão de alimentos, o que, conseqüentemente, afeta o ganho energético e outras funções fisiológicas (DUIS; COORS, 2016). Esses contaminantes podem ser transferidos ao longo de toda a cadeia alimentar (SINGH; ORT, 2020) e, em alguns organismos, como invertebrados aquáticos e peixes, partículas de tamanho inferior a 10 µm são capazes de translocar do trato intestinal para o sistema circulatório ou para tecidos circundantes (MANZOOR et al., 2021; BROWNE et al., 2008).

A exposição de organismos a MPs pode gerar efeitos ecotoxicológicos, como inibição de crescimento, redução de atividade fotossintética em produtores primários, efeitos neurotóxicos e reprodutivos, alterações no sistema antioxidante, estresse oxidativo,

entre outros (LEI et al., 2018; ZHANG et al., 2017; SJOLLEMA et al., 2016; BESSELING et al., 2014).

Em estudos realizados por Lagarde et al. (2016) e por Mao et al. (2018), foi observado que a exposição de microalgas de água doce a concentrações de MPs ambientalmente relevantes, é capaz de causar danos físicos, estresse oxidativo nas células, e afetar a expressão de genes envolvidos em algumas vias metabólicas.

De acordo com Klein et al. (2018) os MPs podem servir como substrato para microrganismos, incluindo bactérias, cianobactérias, fungos, algas, entre outros. Assim, por serem capazes de percorrer longas distâncias, eles podem contribuir com a transferência geográfica de organismos, inclusive de espécies invasoras e de patógenos (KAUR et al., 2022).

Os MPs representam potenciais fontes de monômeros residuais da fabricação dos polímeros e de aditivos químicos tóxicos (como BPA, ftalatos, plastificantes e retardantes de chama) para o meio ambiente (VO; PHAM, 2021). Além disso, devido a sua superfície hidrofóbica e grande área superficial específica, eles são capazes de adsorver/absorver metais e poluentes orgânicos e atuar como possíveis vetores desses contaminantes para a biota (HAHLADAKIS et al., 2018; GOUIN et al., 2011). Quando inseridas no interior de organismos, os MPs podem liberar esses poluentes por meio da ação de fluidos gástricos (DING et al., 2018), todavia, ainda restam dúvidas se a biodisponibilidade dessas substâncias é afetada significativamente (LOHMANN, 2017).

A sorção está relacionada com a transferência de espécies químicas presentes em uma fase fluída (ar, água) para uma fase sólida, por meio de dois processos diferentes (que podem ocorrer simultaneamente): a absorção e a adsorção (TOURINHO et al., 2019). Na absorção, os compostos penetram e se incorporam na matriz do sorvente, por meio de interações relativamente fracas como as forças de Van-der-Waals (CAO et al., 2021). Na adsorção, os compostos permanecem na interface entre o sorvente e o fluído, sendo esse processo governado por diferentes interações como ligações iônicas, ligações covalentes, forças de Van Der Waals e efeitos estéricos (FRED-AHMADU et al., 2020).

Conforme pode ser observado na Figura 3.5, o comportamento de sorção entre os MPs e outros poluentes químicos é influenciado por uma série de fatores, que incluem as propriedades dos MPs, fatores ambientais e as propriedades químicas dos poluentes (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Por exemplo, a matéria orgânica dissolvida (MOD) no meio aquoso pode interferir na sorção de poluentes químicos por MPs, uma vez que compete por meio de interações hidrofóbicas com essas partículas (WANG et al., 2020).

Ao comparar o comportamento de sorção entre MPs virgens e envelhecidos, Liu et al. (2019) verificaram que as partículas mais envelhecidas possuem maior capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos.

### Principais fatores que influenciam a interação entre MP e poluentes químicos

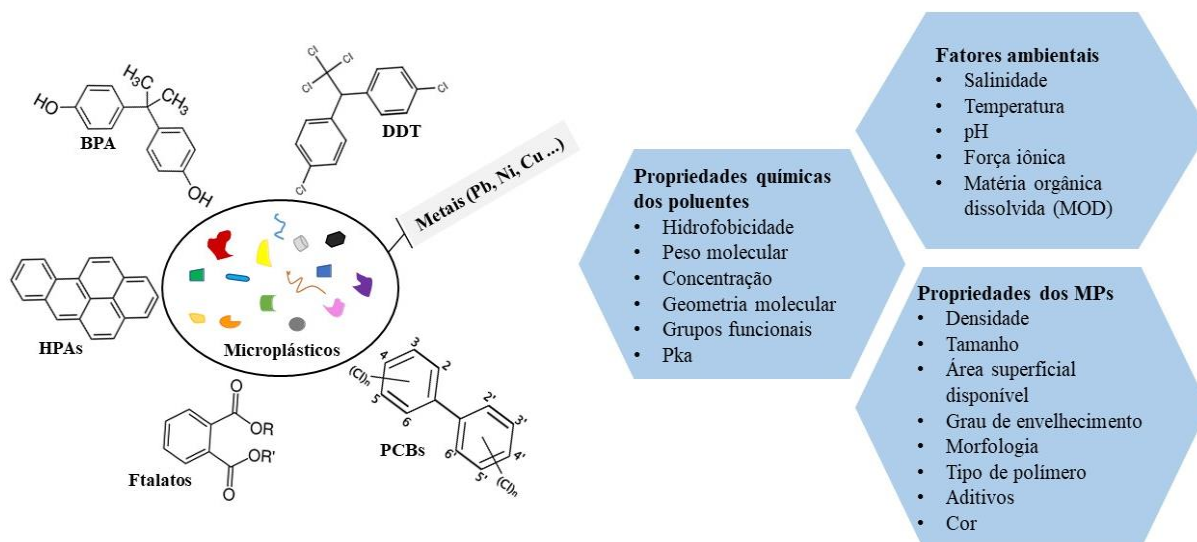


Figura 3.5 - Síntese dos principais fatores que influenciam a interação entre microplásticos e poluentes químicos no ambiente aquático. Fonte: Adaptado de Menéndez-Pedriz; Jaumot, 2020.

Na literatura, os poluentes orgânicos encontrados com maior frequência associados à MPs são: pesticidas organoclorados, hexaclorociclohexanos (HCHs) bifenilas policloradas (PCBs, em inglês *Polychlorinated Biphenyls*), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs, em inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), compostos perfluorados, éteres difenílicos polibromatos (em inglês, *Polybrominated Diphenyl Ethers* -PBDEs), entre outros (YU; MO; LUUKKONEN, 2021; RODRIGUES et al., 2019). Sozinhos, esses contaminantes são capazes de oferecer riscos a biota mesmo em baixas concentrações, (ALHARBI et al., 2018), contudo, ainda carecem de estudos para compreender os potenciais efeitos da associação entre MPs-poluentes orgânicos e os seus mecanismos de interação biológica (HUANG et al., 2021).

### 3.7. Metodologias Analíticas para a Análise de Poluentes Orgânicos em Microplásticos

Tendo em vista a complexidade e heterogeneidade das amostras ambientais de MPs (tamanhos, morfologia, cor e composição), ainda não há na literatura uma metodologia padronizada para a análise de poluentes orgânicos adsorvidos à essas partículas

(JIMÉNEZ-SKRZYPEK et al., 2021). Em geral, as metodologias existentes envolvem etapas de preparação, extração, *clean up*, separação e detecção (SANTANA-VIERA et al., 2021).

A escolha dos métodos analíticos depende, principalmente, das propriedades físico-químicas do poluente a ser analisado (volatilidade, polaridade e solubilidade, por exemplo) e da composição da amostra, contudo, pode levar em consideração outros aspectos como disponibilidade e sensibilidade do equipamento, recuperação analítica, demanda de solvente, custos e tempo de análise (HONG; SHIM; HONG, 2017).

Outro fator importante para a escolha dos métodos é a quantidade de amostra (ZHANG et al., 2019). Devido a leveza dos polímeros plásticos, é difícil amostrar grande quantidade em massa de MPs (mesmo em locais com alta concentração dessas partículas), por esse motivo, a quantidade de amostra frequentemente considerada para as análises é baixa, entre 0,5 a 4 g (JIMÉNEZ-SKRZYPEK et al., 2021).

A maioria dos estudos existentes na literatura envolvem os seguintes métodos de extração: Soxhlet, extração assistida por ultrassom (UAE, do inglês *Ultrasound-Assisted Extraction*), e extração acelerada por solvente (ASE, em inglês *Accelerated Solvent Extraction*) (SANTANA-VIERA et al., 2021). Apesar da alta demanda de tempo e de solventes, o Soxhlet têm sido o principal método aplicado na extração de poluentes orgânicos de MPs, provavelmente pelo fato de apresentar boas taxas de recuperação (entre 70 a 120 %) e por já ser bastante consolidado (RIOS MENDOZA; BALCER, 2020).

A UAE apresenta vantagens quando comparada com o Soxhlet, visto que reduz consideravelmente o tempo de extração e o volume de solventes utilizados (MOHAMMADPOUR et al., 2019). Essa técnica emprega radiação ultrassônica com ondas de frequência > 20 kHz para aumentar a transferência de massa dos analitos entre a amostra e o solvente (ALBERO; TADEO; PÉREZ, 2019), proporcionando assim, recuperações entre 50% (LLORCA et al., 2014) e 127% (MAI et al., 2018) em estudos com MPs.

Com redução ainda maior de tempo, a ASE é um método mais recente, que foi desenvolvido para a extração de compostos orgânicos em matrizes sólidas e semissólidas (THOMAS et al., 2020). Em síntese, a ASE aprimora a solubilidade do solvente extrator pelo aumento simultâneo da temperatura e da pressão, permitindo maior penetração na matriz da amostra e, conseqüentemente, maior rapidez e eficiência de extração (SZULEJKO et al., 2014). Por exemplo, Antunes et al. (2013) utilizaram ASE na análise de PAHs, PCBs e DDT em MPs encontrados em praias portuguesas, no entanto, assim como em outros estudos utilizando essa mesma técnica (KLEINTEICH et al., 2018; FRIAS; SOBRAL; FERREIRA, 2010), não foram reportados as recuperações e o volume de solventes.

Após a etapa de extração, é comum o uso de métodos de *clean up* para a remoção de impurezas e redução de eventuais interferentes da matriz (JIMÉNEZ-SKRZYPEK et al., 2021). O principal método de *clean up* utilizado é o fracionamento de coluna contendo diferentes fases estacionárias, como sílica, florisil®, alumina e a mistura desses adsorventes (RODRÍGUEZ et al., 2020; TANG et al., 2018; YEO et al., 2020; ZHANG et al., 2015).

As técnicas de detecção de poluentes orgânicos em MPs podem ser classificadas em diretas e indiretas. Em geral, as técnicas diretas, não são destrutivas e não exigem etapas de limpeza e extração, entretanto, possuem como desvantagem, menores sensibilidades (HONG; SHIM; HONG, 2017). Alguns exemplos de técnicas diretas utilizados na análise de compostos orgânicos incluem espectroscopia no infravermelho, espectrometria Raman e espectrometria de massa (MS, do inglês *Mass Spectrometry*) (GESAMP, 2015).

A cromatografia líquida (LC, do inglês *Liquid Chromatography*) e, principalmente, a cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) são as técnicas indiretas mais frequentemente utilizadas em análises de poluentes associados a MPs, visto que permitem a separação simultânea de espécies químicas em um curto período de tempo (HONG; SHIM; HONG, 2017). Para a análise de poluentes orgânicos voláteis e semivoláteis, a cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) acoplada a diferentes detectores é a técnica mais indicada (SANTANA-VIERA et al., 2021).

Especificamente para a etapa de detecção, a espectrometria de massas (MS, do inglês *Mass Spectrometry*) têm sido a técnica mais escolhida (CAMACHO et al., 2019; TAN et al., 2019; VAN et al., 2012; RIOS; MOORE; JONES, 2007). Embora detectores de captura de elétrons (ECD, do inglês *Electron Capture Detector*) possuam menor seletividade quando comparados aos MS, eles também têm sido frequentemente utilizados na análise de compostos halogenados associados a MPs (XU et al., 2019; LEE et al., 2018; HESKETT et al., 2012).

### 3.8. Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas

De acordo com Santos e Galceran (2002), a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês *Gas Chromatography tandem Mass Spectrometry*) é uma técnica vantajosa para a análise de amostras ambientais, devido à alta sensibilidade, versatilidade e seletividade. Esta técnica é aplicada na análise de diversos contaminantes ambientais como compostos orgânicos voláteis (VOCs, em inglês *volatile organic compounds*), PCBs, PAHs, PBDEs, pesticidas, furanos, entre outros (MUSCALU; GÓRECKI, 2018).

Basicamente, o sistema GC-MS é composto por uma fonte de gás puro e inerte, um amostrador, uma entrada onde ocorre a vaporização de amostras líquidas, uma coluna para a separação dos analitos, um detector (nesse caso, o espectrômetro de massas) e um equipamento para a interpretação dos dados analíticos gerados (Figura 3.6), (TEONATA et al., 2021).

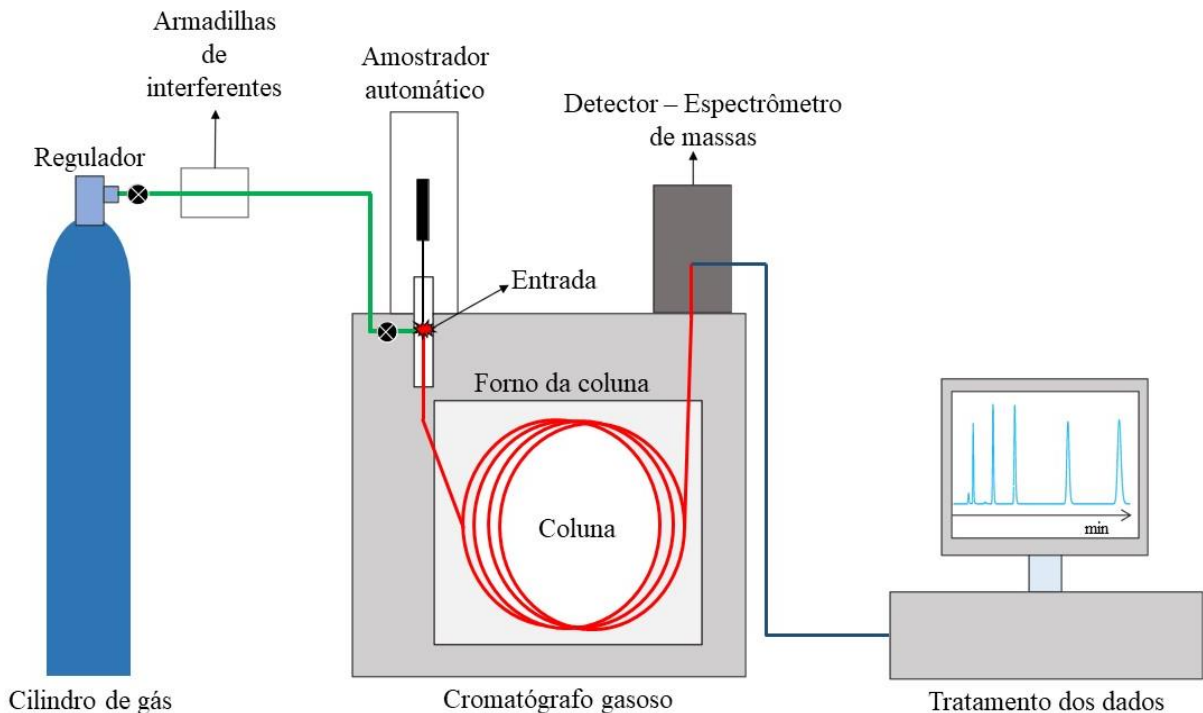


Figura 3.6 - Instrumentação básica do cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massas. Fonte: Adaptado de Evers (2015).

Ao serem injetados no GC-MS, os analitos são arrastados por um gás inerte através de uma coluna cromatográfica, onde são separados de acordo com suas propriedades físico-químicas e então, direcionados a fonte de íons do MS. (SAHIL et al., 2011). Em seguida, os íons gerados são identificados no analisador de massas com base em suas razões massa/carga ( $m/z$ ) e finalmente, quantificados no detector de massas (SANTOS; GALCERAN, 2003).

O arraste dos analitos através do sistema cromatográfico, pode ser feito por meio de diferentes gases, como o hélio ( $He$ ), o nitrogênio ( $N_2$ ) e o hidrogênio ( $H_2$ ). Para garantir a qualidade da análise e o funcionamento adequado do equipamento, é importante que o gás de arraste escolhido seja de elevada pureza, compatível com o detector e inerte, ou seja, que ele não interaja com a amostra e nem com a fase estacionária da coluna (SHIMADZU, 2020).

Existem vários modos de injeção de amostras para o GC, que são: injeção dividida, injeção sem divisão, injeção direta e injeção na coluna (em inglês, *split injection*, *splitless injection*, *direct injection*, e *on-column injection*, respectivamente) (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Nesse estudo, foi utilizado o modo de injeção sem divisão (*splitless*), no qual todo o volume de amostra introduzido pelo injetor é vaporizado e direcionado para a coluna (DETTMER-WILDE; ENGEWALD, 2014). A injeção *splitless* é indicada para compostos de alta temperatura de ebulição e para amostras com baixas concentrações (MACNAIR; MILLER; SNOW, 2019).

As colunas cromatográficas do GC podem ser divididas em dois principais tipos: colunas empacotadas e colunas capilares (Figura 3.7) (AUGUSTO, 2018). As colunas empacotadas são tubos preenchidos com um suporte sólido poroso de grande área superficial, no qual a fase estacionária líquida é depositada. Essas colunas costumam ter entre 0,5 e 5 metros de comprimento e entre 3 e 6 mm de diâmetro interno (SKOOG et al., 2006). As colunas capilares, por sua vez, são tubos abertos revestidos com uma fina camada de fase estacionária, possuem entre 0,1 e 0,53 mm de diâmetro interno e entre 5 e 100 m de comprimento. Elas oferecem maior resolução, menor tempo de análise e maior sensibilidade, quando comparadas com as colunas empacotadas (HARRIS, 2008).

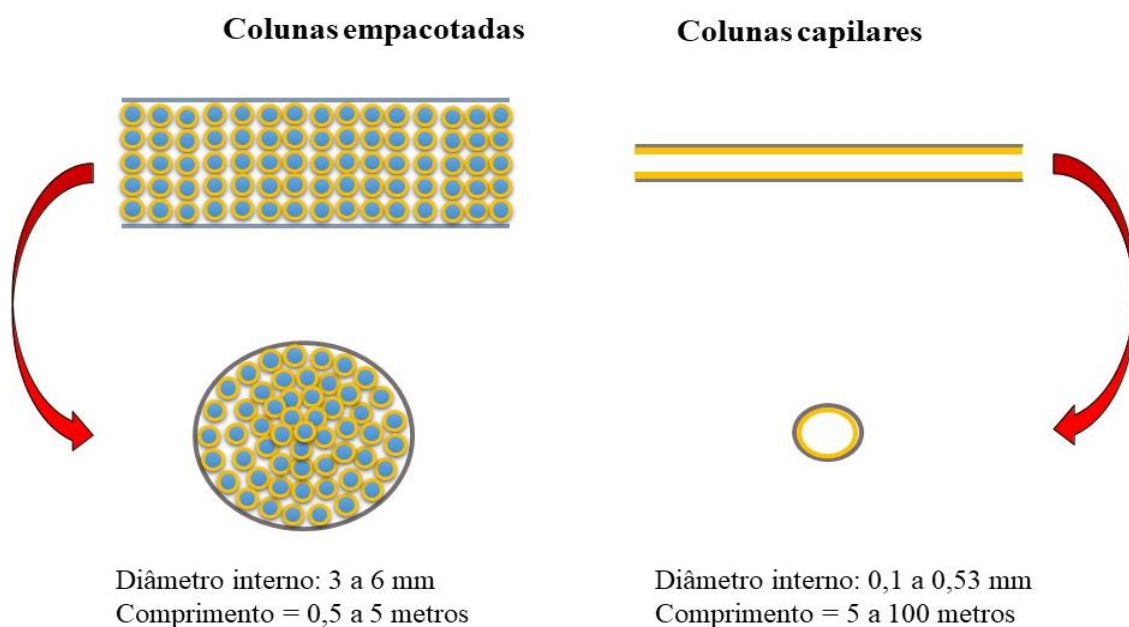


Figura 3.7 - Representação das colunas empacotadas e das colunas capilares utilizadas para a separação cromatográfica em cromatografia gasosa. Fonte: Adaptado de Harris (2008).



Após a separação cromatográfica, os analitos são ionizados na fonte de íons do MS, para isso, diversas técnicas de ionização podem ser aplicadas, sendo a ionização de elétrons (EI, em inglês *Electron Ionisation*) a mais comum (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008). Na EI, os analitos no estado gasoso são ionizados pelo bombardeamento de elétrons altamente energéticos (70 eV) (SANTOS; GALCERAN, 2003). Com o impacto dos elétrons energéticos, a molécula do analito pode perder um elétron e se fragmentar, gerando um íon radical molecular (M<sup>+</sup>) (HOFFMANN, STROOBANT, 2001).

No MS, os principais métodos de operação utilizados são o modo de varredura de massas (modo *Scan*, em inglês) e o modo de monitoramento de íons selecionados (SIM, em inglês *Selected Ion Monitoring*) (AMARAL; OLIVEIRA; BUSTILLOS, 2011). O modo *Scan* faz uma varredura de todos os íons e assim, permite que analitos sejam identificados em uma amostra desconhecida, utilizando bibliotecas espectrais como referência (HARRIS, 2008). Já o modo SIM, faz somente o monitoramento de íons selecionados, permitindo que eles sejam quantificados na amostra, com alta sensibilidade e seletividade (SANTOS; GALCERAN, 2003).

Em conjunto, o GC e o MS tornam-se uma ferramenta poderosa para análises ambientais, pois permite que diferentes classes de analitos sejam identificadas e quantificadas com alta precisão, seletividade e exatidão (SANTOS; GALCERAN, 2003).

### 3.9. Métodos para a Determinação da Identidade dos Microplásticos

Durante análises ambientais e experimentais, é fundamental que os MPs sejam corretamente discriminados de outras partículas (orgânicas e inorgânicas) e que suas identidades químicas sejam determinadas (LÖDER; GERDTS, 2015).

Desde os primeiros trabalhos publicados, diversas técnicas já foram empregadas na identificação de MPs, incluindo análises visuais, métodos termo analíticos e espectroscópicos (SHIM; HONG; EO, 2017). Nos últimos anos, a combinação de diferentes técnicas analíticas tem se tornado uma tendência, pois possibilita a obtenção de resultados mais abrangentes e mais confiáveis (WIRNKOR; EBERE; NGOZI, 2019).

A classificação visual a olho nu ou com auxílio de microscópios podem ser aplicadas na identificação de potenciais MPs, no entanto, essas técnicas possuem algumas limitações (como tamanho das partículas, subjetividade do analista e ampliação do microscópio, por exemplo) e podem induzir a uma grande taxa de erro (DEKIFF et al., 2014). A vista disso, é recomendável que técnicas complementares sejam empregadas para confirmar a identidade química das partículas (ZARFL, 2019).

Algumas das técnicas termo analíticas mais comumente empregadas na identificação de MPs são a análise elementar de CHN (carbono, hidrogênio, nitrogênio) e a cromatografia gasosa de pirólise acoplada a espectrometria de massas (PyrGC-MS, em inglês *Pyrolysis-Gas Chromatography tandem Mass Spectrometry*) (ZARFL, 2019).

Nos analisadores elementares, os MPs são submetidos a um processo de combustão e os gases gerados são analisados por meio de um detector de condutividade térmica (TCD, em inglês *Thermal Conductivity Detector*), que mensura a quantidade de hidrogênio, carbono e oxigênio de cada amostra (KROTZ; GIAZZI, 2000). Para a identificação, os percentuais de cada elemento da amostra são comparados com os percentuais elementares de polímeros virgens (MORET-FERGUSON et al., 2010).

Na PyrGC-MS, o processo de degradação térmica dos MPs resulta em moléculas menores. Essas moléculas são separadas no GC e detectadas no MS, gerando um espectro dos produtos de degradação da amostra (CHARLES; WESDEMIOTIS, 2004). Para a determinação do tipo de polímero, o espectro amostral pode ser comparado com espectros de referência da literatura (HENDRICKSON; MINOR; SCHREINER, 2018).

De maneira geral, as técnicas mais frequentemente empregadas na identificação dos MPs são as espectroscópicas, como Raman e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, em inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*) (SHIM; HONG; EO, 2017). Nelas, a superfície da amostra interage com a radiação eletromagnética, resultando em um espectro que contém as transições vibracionais moleculares (SKOOG, 2006). Assim, tendo em vista que cada material possui um conjunto de transições vibracionais característicos, (como uma espécie de impressão digital), a identificação dos MPs pode ser feita comparando-se os espectros das amostras com espectros de polímeros virgens (LEE; CHAE, 2021).

A escolha da técnica analítica para a identificação de MPs, deve ser baseada em uma série de aspectos, como o limite de detecção das partículas (tamanho mínimo), a confiabilidade dos resultados, a demanda de tempo, os custos de análise e a preservação das amostras, por exemplo (LÖDER; GERDTS, 2015).

No presente estudo, a identificação química dos MPs foi realizada por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, mais especificamente, por meio de FTIR com reflectância total atenuada (ATR, em inglês *Attenuated Total Reflection*).

### 3.10. Espectroscopia no Infravermelho e Análise por FTIR – ATR

Na espectroscopia, a radiação eletromagnética é empregada para obter informações acerca de uma determinada amostra. Essa técnica analítica estuda os processos que ocorrem em função da interação entre a matéria e as diferentes frequências do espectro eletromagnético (SKOOG, 2006).

A radiação infravermelha é situada entre a região do visível até  $200\text{ cm}^{-1}$  do espectro eletromagnético, entretanto, o segmento mais utilizado para a identificação de compostos é o infravermelho médio (entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) (CONSTANTINO, 2008).

Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma espécie química, uma parte é absorvida e, seus átomos, que estão inicialmente no estado de energia fundamental, sofrem uma transição para um estado mais excitado de energia (HOLLAS, 2004). A absorção da radiação infravermelha é capaz de induzir transições do tipo vibracional e rotacional em espécies moleculares. As transições vibracionais estão relacionadas com a direção, com a frequência e com a amplitude de movimento que os átomos de uma molécula sofrem, podendo ser de dois tipos: estiramento e deformação angular. (HARRIS; BERTOLOCCHI, 1989).

As vibrações moleculares de estiramento podem ser simétricas ou assimétricas e as vibrações de deformação angular podem ocorrer no plano ou fora do plano, envolvendo movimentos de oscilação, tesoura, balanço e torção. Cada um desses tipos de vibrações ocorre em uma frequência característica do espectro (SKOOG, 2006). A Figura 3.8 ilustra os principais tipos de vibrações moleculares.

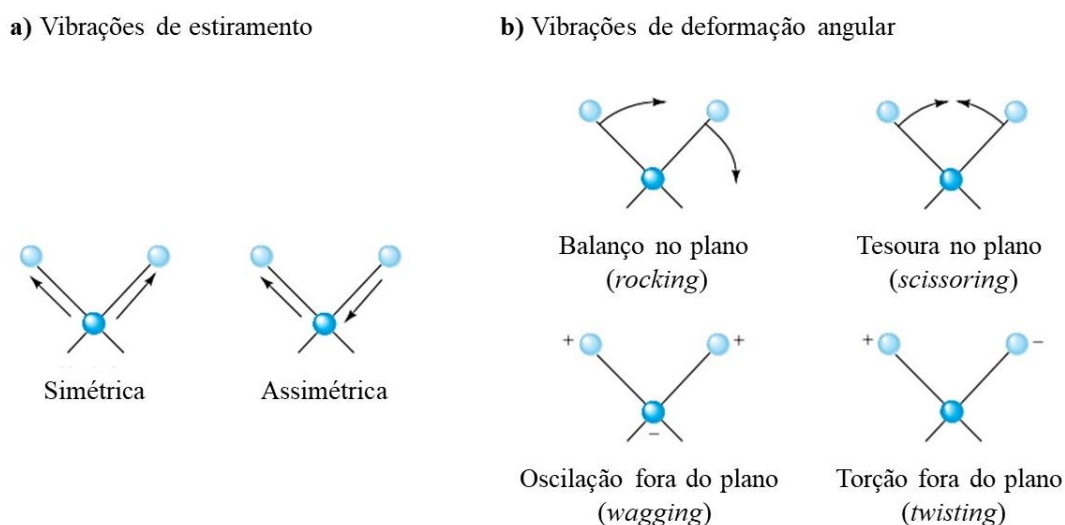


Figura 3.8 - Principais tipos de vibrações moleculares. O sinal (+) indica movimentação do plano da página em direção ao leitor, enquanto o sinal (-) indica movimentação na direção oposta. Fonte: Adaptado de Skoog (2006).

Tendo em vista que cada tipo de ligação química possui sua própria frequência de vibração, o padrão de absorção no infravermelho é único para cada substância e pode ajudar em sua identificação (LUZ, 2003), por exemplo, para dois compostos idênticos, as bandas de absorção devem coincidir pico a pico. Além disso, os espectros no infravermelho podem fornecer informações estruturais de cada molécula, justamente porque cada tipo de ligação (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C-N, e etc.) pode ser encontrada em uma região característica (TAVARES, 2012).

A espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada em estudos ambientais pois fornece dados confiáveis para a caracterização, quantificação e identificação de amostras desconhecidas em diferentes estados físicos (Sólido, líquido e gasoso) (SOUZA et al., 2014).

O equipamento capaz de obter um espectro de absorção no infravermelho é denominado espectrômetro de infravermelho (ou, mais especificamente, espectrofotômetro) e pode ser de dois tipos: dispersivo ou de transformada de Fourier (FT). No segundo tipo, o espectro de absorção é obtido de maneira muito mais rápida (TAVARES, 2012).

Na Figura 3.9 os principais componentes de um FTIR estão ilustrados, e incluem: uma fonte de radiação no infravermelho médio, um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos (sendo um fixo e outro móvel) e um detector (TAVARES, 2012).

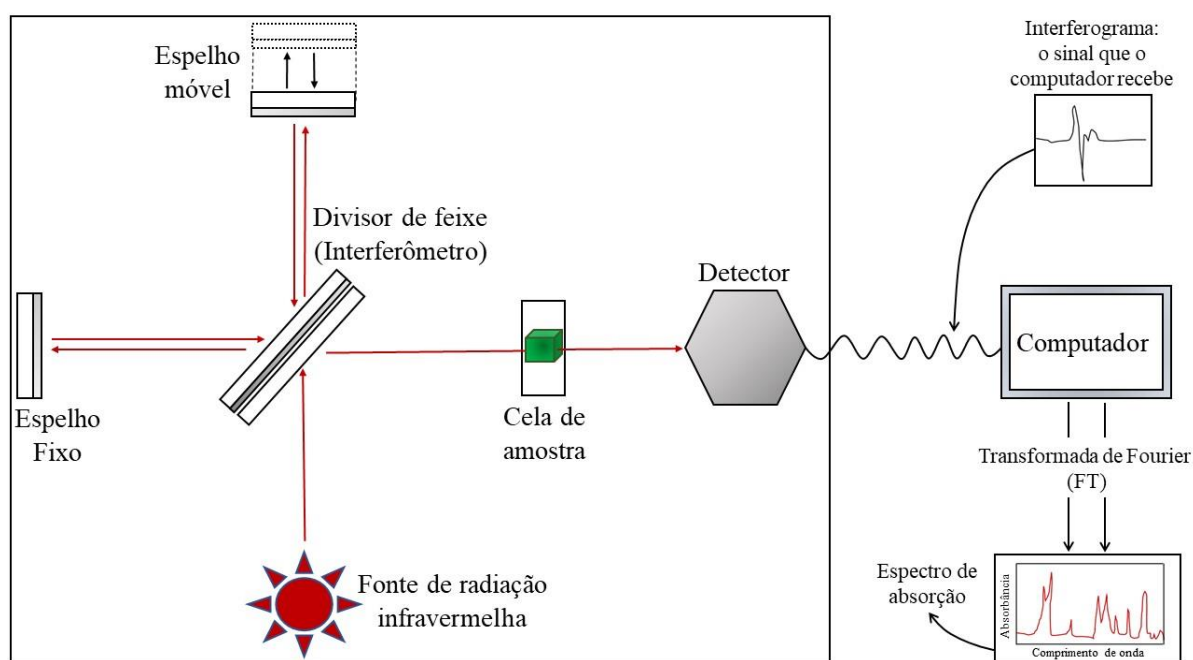


Figura 3.9 - Diagrama esquemático do espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Fonte: Adaptado de Tavares (2012).

No FTIR, a radiação incidida sobre o interferômetro se divide em dois feixes perpendiculares: um que segue no caminho original e outro que é desviado em 90°. Ambos os feixes são direcionados para espelhos (móvel e fixo, respectivamente) que os reflete de volta para o divisor de feixes, onde se recombina. As diferenças de trajetória dos dois feixes produzem um padrão de interferências e resultam em um interferograma contendo toda a radiação proveniente da fonte e uma grande faixa de comprimentos de onda (SALA, 2008; LUZ, 2003). No momento em que o feixe recombina atravessa uma amostra, ocorre a absorção simultânea de todos os comprimentos de ondas característicos das ligações químicas presentes nela (STUART, 2004). Em seguida, o sinal modificado pela amostra chega ao detector e é comparado com o sinal de um interferograma de referência. Por fim, o interferograma final passa pelo processo matemático de transformada de Fourier e gera um típico espectro no infravermelho, isto é, um gráfico contendo intensidade de absorção (em absorbância ou transmitância) em função de comprimento de onda (TAVARES, 2012).

A ATR é umas das principais tecnologias de amostragem empregadas para as análises de FTIR, pois permite que a amostra seja exposta diretamente à radiação infravermelha, dispensando etapas de preparação (COSTA; GOUVEIA FILHO; DEUS, 2015). Resumidamente, quando a radiação infravermelha passa do cristal de ATR para a camada superficial da amostra, ocorrem múltiplas reflexões e sua intensidade é atenuada, assim, um espectro de superfície é produzido (SOUZA, 2009).

A espectroscopia FTIR-ATR pode fornecer informações relevantes em estudos de MPs, visto que além de possibilitar a identificação dos tipos de polímeros plásticos, permite determinar o grau de intemperismo físico-químico das partículas (FU et al., 2020).

### 3.11. Considerações Finais

O plástico é um material indispensável para a sociedade moderna, em razão de sua versatilidade e baixo custo. No entanto, devido ao uso desenfreado e à má gestão de seus resíduos, ele tem se tornado um sério problema ambiental.

As partículas de plástico de tamanho inferior a 5 mm (MPs), são consideradas contaminantes onipresentes, visto que já foram encontradas em todos os compartimentos ambientais. Nos últimos anos, essas partículas têm sido foco de estudos por pesquisadores de todo o mundo, sob diferentes perspectivas.

A padronização de definições e metodologias para o estudo de MPs é fundamental, tanto para melhorar a consistência dos resultados quanto para permitir a comparação entre os estudos.

Além dos riscos físicos como obstrução do trato gastrointestinal de animais, os MPs podem liberar aditivos químicos, interagir com outros contaminantes presentes no ambiente e atuar como possíveis vetores dessas substâncias para a biota.

As técnicas analíticas existentes na literatura permitem detectar e quantificar contaminantes associados a MPs mesmo em baixas concentrações, no entanto faz-se necessário o aprimoramento das etapas de amostragem, extração e quantificação, visando reduzir ainda mais as quantidades de solventes e o tempo no preparo das amostras.

Uma série de técnicas analíticas já foram empregadas para a identificação química dos MPs, dentre elas, a espectroscopia RAMAN e FTIR são adotadas na maioria dos estudos. Essas técnicas espectroscópicas fornecem resultados confiáveis em pouco tempo e, quando acopladas a microscopia, são capazes de analisar partículas muito pequenas.

A maioria dos estudos acerca do comportamento e dos potenciais efeitos do MPs foram realizados no ambiente marinho, assim, carecem de muitas informações sobre a dinâmica e implicações da exposição desses contaminantes para os organismos no ambiente de água doce.

Tendo em vista as implicações dos MPs para o equilíbrio dos ecossistemas, é urgente que essa classe de contaminantes seja regulamentada e que sejam desenvolvidas metodologias eficientes de controle e de remoção.

## Referências

AGUIAR, N. R. H.; ASENCIOS, Y. J. O. Microplastics: characteristics, pollution, and technologies for their removal from water- a review / Microplásticos: características, poluição e tecnologias para sua remoção da água - uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 8, p. 78170–78199, 2021.

AJIBADE, F. O. et al. Environmental pollution and their socioeconomic impacts. In: KUMAR, A. et al. **Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants**. Amsterdam: Elsevier, 2021.

ALBERO, B.; TADEO, J. L.; PÉREZ, R. A. Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 739–750, 2019.

ALHARBI, O. M. L. et al. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 263, p. 442–453, 2018.

AMARAL, P. O.; OLIVEIRA, J. P. R.; BUSTILLOS, O. V. Diferentes técnicas de varredura de íons no espectrômetro de massas aplicadas à análise de organoclorados via Gc/Ms. In: International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 2011, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEN, 2011. 9 p.

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

ANDRADY, A. L. The plastic in microplastics: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, p. 12-22, 2017.

ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1977–1984, 2009.

ANTUNES, J. C. et al. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 62–69, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAST. **Perfil 2017**. São Paulo, 2017. Disponível em:<<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>> Acesso em: 25 out. 2021.

AUGUSTO, F. Cromatografia a gás: curso em diapositivos. **Revista Chemkeys**, n. 7, p. 1–10, 2018.

BALBI, T. et al. Impact of bisphenol A (BPA) on early embryo development in the marine mussel *Mytilus galloprovincialis*: Effects on gene transcription. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 996–1004, 2016.

BARNES, D. K. A. et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, n. 364, p. 1985-1998, 2009.

BÁTORI, V. et al. Anaerobic degradation of bioplastics: A review. **Waste Management**, v. 80, p. 406–413, 2018.

BESLEY, A. et al. A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 77–83, 2017.

BESSELING, E. et al. Nanoplastic affects growth of *S. obliquus* and reproduction of *D. magna*. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 20, p. 12336–12343, 2014.

BORRELLE, S. B. et al. Mitigate Plastic Pollution. **Science**, v. 1518, p. 1515–1518, 2020.

BOSKER, T. et al. Microplastics accumulate on pores in seed capsule and delay germination and root growth of the terrestrial vascular plant *Lepidium sativum*. **Chemosphere**, v. 226, p. 774-781, 2019.

BOUWMEESTER, H.; HOLLMAN, P. C.; PETERS, R. J. Potential health impact of environmentally released micro-and nanoplastics in the human food production chain: experiences from nanotoxicology. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n.15, p. 8932-8947, 2015.

BOYLE, K.; ÖRMECI, B. Microplastics and nanoplastics in the freshwater and terrestrial environment: A review. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 9, art. 2633, 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BRIGHAM, C. **Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics**. Amsterdam: Elsevier, 2017.

BRODIN, M. et al. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646–664, 2017.

BROWNE, M. A. et al. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 5026–5031, 2008.

CABLE, R. N. et al. Distribution and Modeled Transport of Plastic Pollution in the Great Lakes, the World's Largest Freshwater Resource. **Frontiers in Environmental Science**, v. 5, art. 45, 2017. doi:10.3389/fenvs.2017.00045.

CAMACHO, M. et al. Organic pollutants in marine plastic debris from Canary Islands beaches. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 22–31, 2019.

CAO, Y. et al. A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. **Science of the Total Environment**, v. 788, art. 147620, 2021.

CAPOLUPO, M. et al. Chemical composition and ecotoxicity of plastic and car tire rubber leachates to aquatic organisms. **Water Research**, v. 169, art. 115270, 2020.

CARPENTER, E. J.; SMITH, K. L. Plastics on the Sargasso sea surface. **Science**, v. 175, n. 4027, p. 1240-1242, 1972.

CARR, Steve A. Sources and dispersive modes of micro-fibers in the environment. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 466-469, 2017.

CHARLES, L.; WESDEMIOTIS, C. Mass spectrometry of synthetic polymers. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, n. S2, p. 3417–3428, 2004.

CHEN, Y. et al. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. **Science of the Total Environment**, v. 752, art. 141772, 2021.



CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. The state of the art of chromatography associated with the tandem mass spectrometry for toxic compound analyses in food. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623–636, 2008.

CINQUETTI, H. S. Lixo, resíduos sólidos e reciclagem: uma análise comparativa de recursos didáticos. **Educar em Revista**, n. 23, p. 307-333, 2004.

CIRINO, C.; LINO, D.; TEIXEIRA, M. **A indústria de transformados plásticos**. 1. ed. São Paulo: Editora Soraia Nigro de Lima, 2017. v. 2.

COE, J.; ROGERS, D. **Marine debris: sources, impacts, and solutions**. Berlin: Springer-Verlag, 1996.

COLE, M. et al. Microplastic ingestion by zooplankton. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 6646-6655, 2013.

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

COLLIGNON, A et al. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 4, p. 861-864, 2012.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.

CONSTANTINO, M. G. **Química orgânica: Curso básico universitário**. São Paulo: LTC, 2008. v. 3, p. 95-137: Espectroscopia no Infravermelho

COSTA, M. M. E. da; GOUVEIA FILHO, M. D.; DEUS, E. P. de. Análise do envelhecimento do polietileno de média densidade por monitoramento de propriedades mecânicas. In: Congresso Anual da ABM, 70., 2015, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2017. p. 2012–2018, 2017.

DAHLAGER, L.; FREDSLUND, H. Hermeneutisk analyse. In: KOCH, L.; VALLGÅRDA, S. (Eds.). **Forskningsmetoder i folkesundhedsvidenskab**. 4. ed. København: Munksgaard, 2012. p. 157–181.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed., São Paulo: Chemkeys, 2008.

DEKIFF, J. H. et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 248–256, 2014.

DETTMER-WILDE, K.; ENGEWALD, W. **Practical gas chromatography**. A Comprehensive Reference. Berlin: Springer, 2014.

DING, J. et al. Accumulation, tissue distribution, and biochemical effects of polystyrene microplastics in the freshwater fish red tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Environmental Pollution**, v. 238, p. 1-9, 2018. doi: 10.1016/j.envpol.2018.03.001.

DU, J. et al. A review of microplastics in the aquatic environment: distribution, transport, ecotoxicology, and toxicological mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 11, p. 11494–11505, 2020.

DUIS, K.; COORS, A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 1–25, 2016.

EL, N. G. et al. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 1377–1388, 2018.

EVERS, F. R. **Development of a liquid chromatography ion trap mass spectrometer method for clinical drugs of abuse testing with automated on-line extraction using turbulent flow chromatography**. 2015. Thesis (Professional Doctorate in Biomedical Science) - School of Pharmacy & Biomedical Sciences, University of Portsmouth, 2015.

FAHRENFELD, N. L. et al. Source tracking microplastics in the freshwater environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 248–254, 2019.

FARACA, G.; ASTRUP, T. Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability. **Waste Management**, v. 95, p. 388–398, 2019.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v.29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FRED-AHMADU, O. H. et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 706, art. 135978, 2020.

FRIAS, J. et al. Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. In: JPI-Oceans Baseman Project. **WP4 Sampling methodologies for microplastics in the marine environment: standardisation, suitability and intercomparison**. Brussels, Belgium: JPI-Oceans, 2018. 33 p. (Technical Report).

FRIAS, J. P. G. L.; NASH, R. Microplastics: Finding a consensus on the definition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 138, p. 145–147, 2019.

FRIAS, J. P. G. L.; SOBRAL, P.; FERREIRA, A. M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 11, p. 1988–1992, 2010.

FU, W. et al. Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment. **Science of the Total Environment**, v. 721, art. 137561, 2020.

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.

GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION – GESAMP. **Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment**. London: International Maritime Organization, 2015. (Reports and Studies, 90).

- GEYER, R. **Production, use, and fate of synthetic polymers**. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017.
- GOUIN, T.; ROCHE, N.; LOHMANN, R.; HODGES, G. A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 1466-1472, 2011.
- GUNAALAN, K.; FABBRI, E.; CAPOLUPO, M. The hidden threat of plastic leachates: A critical review on their impacts on aquatic organisms. **Water Research**, v. 184, art. 116170, 2020.
- HAHLADAKIS, J. N. et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179–199, 2018.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1989.
- HARTMANN, N. B. et al. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 488-493, 2017.
- HENDRICKSON, E.; MINOR, E. C.; SCHREINER, K. Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 1787–1796, 2018.
- HESKETT, M. et al. Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 445–448, 2012.
- HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry: principles and applications**. Hoboken: Wiley, 2001.
- HOLLAS, J. M. **Modern spectroscopy**. Hoboken: John Wiley, 2004.
- HONG, S. H.; SHIM, W. J.; HONG, L. Methods of analysing chemicals associated with microplastics: A review. **Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 1361–1368, 2017.
- HORTON, A. A. et al. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK - Abundance, sources and methods for effective quantification. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 218-226, 2017.
- HUANG, W. et al. Microplastics and associated contaminants in the aquatic environment: A review on their ecotoxicological effects, trophic transfer, and potential impacts to human health. **Journal of Hazardous Materials**, v. 405, art. 124187, 2021.

INSTITUTO NACIONAL DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL - INEAM. **Reciclagem de resíduos sólidos ainda engatinha no país**. Curitiba, 2015. Disponível em: <<http://ineam.com.br/reciclagem-de-residuos-solidos-ainda-engatinha-no-pais/>> Acesso em 15 abril. 2020.

JAIKUMAR, G. et al. Reproductive toxicity of primary and secondary microplastics to three cladocerans during chronic exposure. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 638–646, 2019.

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

JIANG, J. Q. Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. **Sustainable Production and Consumption**, v. 13, p. 16–23, 2018.

JIANG, X. et al. Ecotoxicity and genotoxicity of polystyrene microplastics on higher plant *Vicia faba*. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 831-838, 2019.

JIMÉNEZ-SKRZYPEK, G. et al. Microplastic-adsorbed organic contaminants: Analytical methods and occurrence. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 136, art. 116186, 2021.

KASAVAN, S. et al. Plastic pollution in water ecosystems: A bibliometric analysis from 2000 to 2020. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, art. 127946, 2021.

KAUR, K. et al. Microplastic-associated pathogens and antimicrobial resistance in environment. **Chemosphere**, v. 291. n. 2, art. 133005, 2022.

KEDZIERSKI, M. et al. Science of the Total Environment Why is there plastic packaging in the natural environment ? Understanding the roots of our individual plastic waste management behaviours. **Science of the Total Environment**, v. 740, art. 139985, 2020.

KHAKSAR, F. et al. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in zooplanktons of Bushehr coastal waters (north of the Persian Gulf). **Marine Pollution Bulletin**, v. 140, p. 35–39, 2019.

KLEIN, S. et al. Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment. In: WAGNER, M.; LAMBERT, S. (eds.). **Freshwater microplastics**. Cham: Springer, 2018. (The Handbook of Environmental Chemistry, v. 58).

KLEINTEICH, J. et al. Microplastics reduce short-term effects of environmental contaminants. part II: Polyethylene particles decrease the effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on microorganisms. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, art. 287, 2018.

KOELMANS, A. A. et al. Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: a model analysis. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 14, p. 7812-7820, 2013.

KOUTNIK, V. S. et al. Distribution of microplastics in soil and freshwater environments: Global analysis and framework for transport modeling. **Environmental Pollution**, v. 274, art. 116552, 2021.

KROTZ, L.; GIAZZI, G. **Characterization of lubricants and oils by the Thermo Scientific FLASH 2000 Elemental Analyzer**. West Conshohocken, Pennsylvania, 2000. 9 p. (Application Notes, n. 42240).

KUMAR, P. Role of Plastics on Human Health. **Indian Journal of Pediatrics**, v. 85, n. 5, p. 384–389, 2018.

KUMAR, R. et al. Abundance, interaction, ingestion, ecological concerns, and mitigation policies of microplastic pollution in riverine ecosystem: A review. **Science of the Total Environment**, v. 782, art. 146695, 2021.

KÜMMERER, K.; CLARK, J. H.; ZUIN, V. G. Rethinking chemistry for a circular economy. **Science**, v. 367, n. 6476, p. 369–370, 2020.

LAGARDE, F. et al. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. **Environmental Pollution**, v. 215, p. 331–339, 2016.

LAHIVE, E. et al. Microplastic particles reduce reproduction in the terrestrial worm *Enchytraeus crypticus* in a soil exposure. **Environmental Pollution**, v. 255, art. 113174, 2019.

LEE, H. et al. Desorption of Hydrophobic Organic Chemicals from Fragment-Type Microplastics. **Ocean Science Journal**, v. 53, n. 4, p. 631–639, 2018.

LEE, J.; CHAE, K. J. A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, art. 124049, 2021.

LEHTINIEMI, M. et al. Size matters more than shape: Ingestion of primary and secondary microplastics by small predators. **Food Webs**, v. 17, p. e00097, 2018.

LEI, L. et al. Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans*. **Science of the Total Environment**, v. 619–620, p. 1–8, 2018.

LEONOV, V. D.; TIUNOV, A. V. Interaction of Invertebrates and Synthetic Polymers in Soil: A Review. **Russian Journal of Ecology**, v. 51, n. 6, p. 503–517, 2020.

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

LI, L. et al. Impacts and mitigation measures of plastic waste: A critical review. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 90, art. 106642, 2021.

LI, Y.; ZHANG, H.; TANG, C. A review of possible pathways of marine microplastics transport in the ocean. **Anthropocene Coasts**, v. 13, p. 6–13, 2020.

LIU, F.; LI, J.; ZHANG, X. L. Bioplastic production from wastewater sludge and application.

**IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 344, art.012071, 2019.

LIU, G. et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 26–33, 2019.

LLORCA, M. et al. Levels and fate of perfluoroalkyl substances in beached plastic pellets and sediments collected from Greece. **Marine Pollution Bulletin**, v. 87, n. 1, p. 286–291, 2014.

LÖDER, M. G. J.; GERDTS, G. Methodology used for the detection and identification of microplastics - a critical appraisal BT. In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. (Eds.). **Marine Anthropogenic Litter**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 201–227.

LOHMANN, R. Microplastics are not important for the cycling and bioaccumulation of organic pollutants in the oceans but should microplastics be considered POPs themselves? **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 460–465, 2017.

LUO, W. et al. Comparison of microplastic pollution in different water bodies from urban creeks to coastal waters. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 174–182, 2019.

LUSHER, A. L. et al. Is It or Isn't It: The Importance of Visual Classification in Microplastic Characterization. **Applied Spectroscopy**, v. 74, n. 9, p. 1139–1153, 2020.

LUZ, E. R. D. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. 2003. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

MAI, L. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons affiliated with microplastics in surface waters of Bohai and Huanghai Seas, China. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 834–840, 2018.

MANZOOR, S. et al. Plastic Material Degradation and Formation of Microplastic in the Environment: A Review. **Materials Today: Proceedings**, 2021. doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.379.

MAO, Y. et al. Phytoplankton response to polystyrene microplastics: Perspective from an entire growth period. **Chemosphere**, v. 208, p. 59–68, 2018.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M.; SNOW, N. H. **Basic gas chromatography**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019.

MENÉNDEZ-PEDRIZA, A.; JAUMOT, J. Interaction of environmental pollutants with microplastics: A critical review of sorption factors, bioaccumulation and ecotoxicological effects. **Toxics**, v. 8, n. 2, art. 40, 2020.

MOHAMMADPOUR, H. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of Moringa peregrina oil with response surface methodology and comparison with Soxhlet method. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 106–116, 2019.

MONTAGNER, C. C. et al. Microplásticos: ocorrência ambiental e desafios analíticos. **Química Nova**, v. 44, p. 1328-1352, 2021.

MORÉT-FERGUSON, S. et al. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 10, p. 1873–1878, 2010.

MÜLHAUPT, R. Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 2, p. 159–174, 2013.

MUSCALU, A. M.; GÓRECKI, T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 106, p. 225–245, 2018.

NAPPER, I. E.; THOMPSON, R. C. Plastic Debris in the Marine Environment: History and Future Challenges. **Global Challenges**, v. 4, n. 6, art. 1900081, 2020.

NARANCIC, T. et al. Recent advances in bioplastics: Application and biodegradation. **Polymers**, v. 12, n. 4, art. 920, 2020.

NASEEM, A. et al. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastics: Contaminants of global concern in the Anthropocene. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1968–1989, 2018.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 157-162, 2019.

PAÇO, A. et al. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 1510-1515, 2017.

PALUSELLI, A. et al. Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 166–175, 2019.

PELLINI, G. et al. Characterization of microplastic litter in the gastrointestinal tract of *Solea solea* from the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 943–952, 2018.

PICCARDO, M. et al. PET microplastics toxicity on marine key species is influenced by pH, particle size and food variations. **Science of the Total Environment**, v. 715, art. 136947, 2020.

PLASCTIC EUROPE. **Plastics – the Facts 2020**. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels, Belgium: Association of Plastics Manufactures, 2020. 64 p.

PRATA, J. Airborne microplastics: Consequences to human health? **Environmental Pollution**, v. 234, n. 115, p. 115-126, 2018.

PROSHAD, R. et al. Toxic effects of plastic on human health and environment: A consequences of health risk assessment in Bangladesh. **International Journal of Health**, v. 6, n. 1, p. 1, art. 8655, 2017.

QIN, F. et al. Bibliometric Profile of Global Microplastics Research from 2004 to 2019. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 16, art. 5639, 2020.

REMY, F. et al. When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodebris. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 18, p. 11158–11166, 2015.

RILLIG, M. C. et al. Microplastic effects on plants. **New Phytologist**, v. 223, p. 1066–1070, 2019.

RIOS MENDOZA, L. M.; BALCER, M. Analysis of chemical compounds related to microplastics. In: ROCHA-SANTOS, T.; COSTA, M.; MOUNEYRAC, C. (Eds.). **Handbook of Microplastics in the Environment**. Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 1-49.

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.

RITCHIE, H.; ROSER, M. **Poluição de Plástico**. 2018. Disponível em: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>

ROCHA, P. S. et al. Sediment-contact fish embryo toxicity assay with *Danio rerio* to assess particle-bound pollutants in the Tietê River Basin (São Paulo, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 1951–1959, 2011.

RODRIGUES, J. P. et al. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 111, p. 252–260, 2019.

RODRÍGUEZ, C. et al. Mesoplastics and large microplastics along a use gradient on the Uruguay Atlantic coast: Types, sources, fates, and chemical loads. **Science of the Total Environment**, v. 721, art. 137734, 2020.

ROSEVELT, C. et al. Marine debris in central California: Quantifying type and abundance of beach litter in Monterey Bay, CA. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, n. 1–2, p. 299–306, 2013.

SAHIL, K. et al. Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Applications. **International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives**, v. 2, n. 6, p. 1544–1560, 2011.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Ed. da UNESP, 2008.



SANTANA-VIERA, S. et al. Organic pollutants adsorbed on microplastics: Analytical methodologies and occurrence in oceans. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 29, e00114, 2021.

SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, n. 1–2, p. 125–151, 2003.

SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. The application of gas chromatography to environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9–10, p. 672–685, 2002.

SARKAR, B. et al. Challenges and opportunities in sustainable management of microplastics and nanoplastics in the environment. **Environmental Research**, 2021. doi: 10.1016/j.envres.2021.112179.

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.

SHIMADZU. **Basics & Fundamentals: Gas Chromatography**. Kyoto: Shimadzu, 2020. 21 p.

SINGH, P. A.; ORT, M. Law and Policy Dimensions of Ocean Governance, 2020. In: JUNGLIBUT, S.; LIEBICH, V.; BODE-DALBY, M. **YOUMARES 9 - The Oceans: Our Research, Our Future**. Cham: Springer, 2020. p. 45-56.

SJOLLEMA, S. B. et al. Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth? **Aquatic Toxicology**, v. 170, p. 259–261, 2016.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2006.

SORENSEN, R. M.; JOVANOVIĆ, B. From nanoplastic to microplastic: A bibliometric analysis on the presence of plastic particles in the environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, art. 111926, 2021.

SOUZA, A. K. R.; LIMA, D. M. V.; ANDRADE, S. L. Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas. In: Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão – ENEPX, 2014, Dourados. **Anais...** Dourados: Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2014.

SOUZA, R. M. ATR: Avanço da Espectroscopia de Infravermelho na análise de materiais plásticos. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 21, n. 3, p. 1-3, 2009.

STARK, M. Letter to the Editor Regarding “Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris”. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 9, art. 4677, 2019.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

SZULEJKO, J. E. et al. Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 40–48, 2014.

TAN, X. et al. Microplastics and associated PAHs in surface water from the Feilaixia Reservoir in the Beiji River, China. **Chemosphere**, v. 221, p. 834–840, 2019.

TAN, X. et al. Microplastics and associated PAHs in surface water from the Feilaixia Reservoir in the Beiji River, China. **Chemosphere**, v. 221, p. 834–840, 2019.

TANG, G. et al. Microplastics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xiamen coastal areas: Implications for anthropogenic impacts. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 811–820, 2018.

TAVARES, K. M. et al. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1164–1168, 2012.

TEONATA, N. et al. An Introduction To Different Types of Gas Chromatography. **Jurnal Ilmiah Berkala Sains dan Terapan Kimia - Beranda**, v. 15, n. 1, p. 8–17, 2021.

THOMAS, D. et al. Sample preparation techniques for the analysis of microplastics in soil - a review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 21, p. 1–28, 2020.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at sea: where is all the plastic? **Science**, v. 304, art. 5672, 2004.

THUSHARI, G. G. N.; SENEVIRATHNA, J. D. M. Plastic pollution in the marine environment. **Heliyon**, v. 6, n. 8, e04709, 2020.

TOURINHO, P. S. et al. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 1246–1256, 2019.

TURRA et al. **Lixos nos mares: do entendimento à solução**. São Paulo: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2020. 124 p.

UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME - UNEP. **Single-Use Plastics: A Roadmap for Sustainability**. Nairobi, Kenya, 2018.

VAN, A. et al. Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. **Chemosphere**, v. 86, n. 3, p. 258–263, 2012.

VANDENBERG, L. N. et al. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, v. 24, n. 2, p. 139–177, 2007.

VASCONCELOS, Y. Planeta Plástico. **Pesquisa FAPESP**, n. 281, p. 18–24, 2019.

VO, H. C.; PHAM, M. H. Ecotoxicological effects of microplastics on aquatic organisms: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 44716–44725, 2021.

VOLOVA, T. G. et al. Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 580–586, 2007.

VON MOOS, N.; BURKHARDT-HOLM, P.; KÖHLER, A. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 20, p. 11327–11335, 2012.

WAGNER, M.; LAMBERT, S. (eds.). **Freshwater microplastics**. Cham: Springer, 2018. (The Handbook of Environmental Chemistry, v. 58).

WANG, J.; ZHENG, L.; LI, J. A critical review on the sources and instruments of marine microplastics and prospects on the relevant management in China. **Waste Management and Research**, v. 36, n. 10, p. 898–911, 2018.

WANG, T. et al. Interactions between microplastics and organic pollutants: Effects on toxicity, bioaccumulation, degradation, and transport. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 142427, 2020.

WANG, Teng et al. Emission of primary microplastics in mainland China: invisible but not negligible. **Water Research**, v. 162, p. 214-224, 2019.

WESCH, C. et al. Assuring quality in microplastic monitoring: About the value of clean-air devices as essentials for verified data. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

WIRNKOR, V. A.; EBERE, E. C.; NGOZI, V. E. Microplastics, an Emerging Concern: A Review of Analytical Techniques for Detecting and Quantifying Microplastics. **Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal**, v. 2, n. 2, p. 13–30, 2019.

WORLD ECONOMIC FORUM. **The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics**. Cologne, Suíça, 2016.

WORLD WILDLIFE FUND - WWF. **Solucionar a poluição plástica: Transparência e responsabilização**. Gland, Suíça, 2019. Disponível em: <<http://promo.wwf.org.br/solucionar-a-poluicao-plastica-transparencia-e-responsabilizacao>> Acesso em 13 nov. 2021.

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

WU, X. et al. Particulate plastics-plant interaction in soil and its implications: A review. **Science of the Total Environment**, v. 792, art. 148337, 2021.

XU, P. et al. Sorption of polybrominated diphenyl ethers by microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 260–269, 2019.

YEO, B. G. et al. PCBs and PBDEs in microplastic particles and zooplankton in open water in the Pacific Ocean and around the coast of Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, art. 110806, 2020.

YU, Y.; MO, W. Y.; LUUKKONEN, T. Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review. **Science of the Total Environment**, v. 797, art. 149140, 2021.

ZAMORA, A. M. et al. A maré alta de plástico e a ressaca no turismo. In: **Atlas do plástico 2020: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos**. Rio de Janeiro: Heinrich Böll Stiftung, 2020. p. 28–29.

ZARFL, C. Promising techniques and open challenges for microplastic identification and quantification in environmental matrices. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 411, n. 17, p. 3743–3756, 2019.

ZHANG, C. et al. Toxic effects of microplastic on marine microalgae *Skeletonema costatum*: Interactions between microplastic and algae. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1282–1288, 2017.

ZHANG, Q. et al. A Review of Microplastics in Table Salt, Drinking Water, and Air: Direct Human Exposure. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 7, p. 3740–3751, 2020.

ZHANG, S. et al. Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 111, p. 62–72, 2019.

ZHANG, W. et al. Persistent organic pollutants carried on plastic resin pellets from two beaches in China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 28–34, 2015.

ZHAO, S. et al. Limitations for Microplastic Quantification in the Ocean and Recommendations for Improvement and Standardization. In: ZENG, E. Y. (ed.). **Microplastic Contamination in Aquatic Environments: An Emerging Matter of Environmental Urgency**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 27-49.

ZUMSTEIN, M. T. et al. Dos and Do Nots When Assessing the Biodegradation of Plastics. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 17, p. 9967–9969, 2019.

#### 4. Ocorrência de Microplásticos em Águas Superficiais do Rio Tietê - SP

##### Resumo

Devido aos potenciais riscos para a biota e para a saúde humana, os microplásticos (MPs) são considerados contaminantes de preocupação emergente. No Brasil, a maioria dos estudos foram realizados nos ecossistemas marinhos, de maneira que muitas lacunas acerca da ocorrência e dinâmica de MPs em ambientes de água doce precisam ser melhor investigadas. Os MPs podem ser resultantes de processos de degradação de objetos plásticos maiores ou podem ser já fabricados em tamanhos diminutos. Eles atingem os corpos d'água por diversas vias, e são originados principalmente em função da ineficiência e má gestão de resíduos sólidos e efluentes domésticos e industriais. O objetivo desse estudo foi avaliar a ocorrência de MPs em diferentes pontos do rio Tietê - SP e determinar as possíveis influências do uso, ocupação do solo e de condições naturais na abundância e composição das partículas encontradas. A identificação e caracterização dos MPs foram realizadas por inspeção visual e a identidade química das partículas foi confirmada por meio de espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). MPs foram encontrados em todos os pontos, com concentrações que variaram de 6,67 a 1530 partículas m<sup>-3</sup>. Os pontos localizados mais próximos à capital de São Paulo, P2 e P3, obtiveram maior ocorrência de MPs. As principais categorias morfológicas identificadas foram fragmentos, fibras e filmes transparentes. Maiores abundâncias de MPs foram observadas na faixa inferior de tamanho, entre 0,106 a 0,35 mm. Os resultados obtidos nesse estudo podem ajudar na compreensão da contaminação por MPs no contexto brasileiro.

**Palavras-chave:** Rio Tietê; Águas superficiais; FTIR; ecossistemas de água doce; fragmentos plásticos.

**Abstract**

Due to the potential risks to biota and human health, microplastics (MPs) are considered contaminants of emerging concern. In Brazil, most studies were carried out in marine ecosystems, so that many gaps about the occurrence and dynamics of MPs in freshwater environments need to be better investigated. MPs can be the result of degradation processes of larger plastic objects or they can already be manufactured in tiny sizes. They reach water bodies through several ways, and are mainly caused by the inefficiency and poor management of solid waste and domestic and industrial effluents. The objective of this study was to evaluate the occurrence of MPs in different points of the Tietê River - SP and to determine the possible influences of the use, occupation of the soil and of natural conditions in the abundance and composition of the particles found. The identification and characterization of MPs were performed by visual inspection and the chemical identity of the particles was confirmed by Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR). MPs were found at all points, with concentrations ranging from 6.67 to 1530 particles  $\text{m}^{-3}$ . The points located closest to the capital of São Paulo, P2 and P3, had the highest occurrence of MPs. The main morphological categories identified were fragments, fibers and transparent films. Higher abundances of MPs were observed in the lower size range, between 0.106 and 0.35 mm. We hope that the results of this study can help to understand the contamination by MPs in the Brazilian context.

**Keywords:** Tietê river; Surface waters; FTIR; freshwater ecosystems; plastic fragments.

#### 4.1. Introdução

A preocupação com a grande quantidade de resíduos plásticos gerados e as baixas taxas de reciclagem, é crescente no mundo todo (OLIVATTO et al., 2019). Suas características como resistência a degradação, leveza e durabilidade, permitem que esses materiais sejam empregados nos mais diversos setores (ZHAO et al., 2021) e, ao mesmo tempo, o tornam difíceis de serem assimilados na natureza (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Atualmente, a produção global de polímeros plásticos ultrapassa 367 milhões de toneladas por ano e estima-se que esse valor venha a dobrar nos próximos 20 anos (CHEN et al., 2021; PLASTICSEUROPE, 2020), no entanto, as taxas de reciclagem são baixas, dado que somente 9% de todo o plástico já produzido no mundo foi reciclado (D'AMBRIÈRES, 2019).

Quando descartados de maneira inadequada, os plásticos podem se acumular nos ecossistemas aquáticos e terrestres, onde ficam sujeitos a processos de degradação e se fragmentam progressivamente em partículas cada vez menores (SILVA et al., 2018). As partículas de plástico na faixa de tamanho entre 5m a 1 um, passam então a ser chamadas de microplásticos (MPs) (FRIAS; NASH, 2019).

Presentes em todos os compartimentos ambientais, inclusive no interior de organismos aquáticos e terrestres (AMATO-LOURENÇO et al., 2020), os MPs ganharam atenção global nos últimos anos (ZHANG et al., 2020). Em decorrência dos potenciais impactos ecológicos e riscos para a saúde humana, são considerados contaminantes de preocupação emergente (AVIO; GORBI; REGOLI, 2017).

Alguns tipos de MPs são produzidos intencionalmente (partículas de origem primária), como os *pellets* (polímeros de pré-produção) e os *microbeads*, que são utilizados na composição de cosméticos e produtos de higiene pessoal (TRIEBSKORN et al., 2019). Em geral, os meios de produção não intencionais de MPs (partículas de origem secundária) incluem a contínua fragmentação de macroplásticos pela ação de intempéries, como a radiação solar, degradação mecânica, interação com animais e microrganismos (RIOS MENDOZA; BALCER, 2019).

No ambiente, essas partículas podem transportar microrganismos por meio da formação de biofilmes nas suas superfícies, são capazes de liberar aditivos químicos adicionados durante o processo de fabricação e agir como possíveis vetores de metais e contaminantes orgânicos (SZYMA; OBOLEWSKI, 2020).

Ainda, por serem confundidos com alimentos, os MPs são frequentemente ingeridos por organismos de diferentes níveis tróficos, podendo causar desregulação endócrina, obstrução do trato digestivo, alterar as taxas de reprodução, de crescimento e de desenvolvimento (BUCCI; TULIO; ROCHMAN, 2020; RUMMEL et al., 2017).

Tendo em vista os diversos prejuízos oferecidos pelos plásticos, diversas agências governamentais vêm propondo estratégias de regulamentação para a produção, uso, descarte e reciclagem desses materiais (ALIMI; HERNANDEZ; TUFENKJI, 2018). Tais medidas incluem a substituição, taxaço e mesmo a proibição do uso de sacolas plásticas e outros objetos de uso único, restrições no uso de aditivos químicos (como bisfenóis A e S) e subsídios para pesquisas de desenvolvimento de plásticos biodegradáveis (CONTI et al., 2021).

Entretanto, com exceção de alguns países que proibiram ou limitaram a produção e uso de alguns MPs de origem primária (*microbeads* e cápsulas de medicamentos de liberação controlada, por exemplo), ainda não existem legislações efetivas que impõem limites de lançamento dessas partículas em corpos d'água, tampouco que os inclua nos parâmetros de qualidade d'água (MITRANO; WOHLLEBEN, 2020).

Os MPs já foram estudados em diferentes ambientes aquáticos, especialmente no marinho (KOELMANS et al., 2019). Cerca de 70 a 80% dos detritos plásticos que atingem os ambientes marinhos são transportados através de rios, uma vez que muitas matrizes de água doce se localizam próximas a fontes pontuais de resíduos e percorrem áreas densamente urbanizadas (ALIMI; HERNANDEZ; TUFENKJI, 2018).

Neste cenário, os efluentes industriais, o transbordamento de águas pluviais, o despejo de efluentes domésticos contendo fibras têxteis sintéticas e o descarte de estações de tratamento de águas residuais (ETARs), configuram-se como as principais fontes de MPs (SCHERER et al., 2020; SCHMIDT et al., 2018; HORTON et al., 2017).

Na última década, têm-se observado um aumento das pesquisas envolvendo a ocorrência e a dinâmica de MPs em ecossistemas de água doce (KUMAR et al., 2021), contudo, o conhecimento nessa área é relativamente limitado, em comparação com os ecossistemas marinhos (YAO et al., 2019).

Nos ambientes de água doce, a abundância média de MPs é muito variável, desde quase zero, até milhões de partículas por metro cúbico (LI; LIU; CHEN, 2018). Essa diferença decorre de fatores-chave como local de amostragem, uso do solo, tipos de atividades antrópicas, condições naturais e métodos de amostragem (malha de rede e profundidade de coleta, por exemplo) (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015).



De acordo com revisão bibliográfica realizada por Li, Busquets e Campos (2020), a maioria dos MPs encontrados em ambientes de água foram identificados como PE (polietileno), PP (polipropileno), PS (poliestireno) e PET (polietileno tereftalato), provavelmente por serem os polímeros mais consumidos no mundo.

No dia 05 de janeiro de 2022, foi realizada uma pesquisa por tópicos na base de dados da Web Of Science (WOS), com os seguintes termos ("*microplastic\**" AND ("*freshwater\**" OR "*lake\**" OR "*river\**" OR "*lagoon*" OR "*groundwater\**")) AND ("*Brazil*" OR "*Brazilian*")), considerando documentos de todos os tipos e em toda a série histórica. Nessa busca, 28 documentos, incluindo revisões, artigos e artigos de departamento foram encontrados, dentre os quais, somente 2 realizaram análise de MPs na matriz aquática de ambientes de água doce (incluindo lagos e rios) e o restante (26 documentos), tratavam-se de revisões (KUTRALAM-MUNIASAMY et al., 2020; CASTRO; SILVA; ARAÚJO, 2018), de estudos de modelagem matemática (GORMAN et al., 2020), de análises de MPs em sedimentos, reservatórios pluviais e estuários (GEROLIN et al., 2020; BAPTISTA NETO et al., 2019), ou então, de análises de MPs no interior de organismos aquáticos (LIMA et al., 2021; RIBEIRO-BRASIL et al., 2020; PEGADO et al., 2018).

Nessa mesma base de dados (WOS), foi encontrado apenas um documento abordando a temática de MPs no rio Tietê (URBANSKI et al., 2020), no qual foi investigada a ingestão de MPs por peixes (*Prochilodus lineatus*) nativos desse corpo d'água. Ou seja, não há publicações acerca da concentração de MPs na maioria dos sistemas de água doce do Brasil, incluindo o rio Tietê, onde estão localizados os pontos de coleta do presente estudo.

Mediante o exposto, avaliar a concentração de MPs nas águas superficiais do rio Tietê é importante para compreender o cenário da contaminação por MPs nos corpos de água doce brasileiros.

## 4.2. Objetivos

### 4.2.1. Objetivos gerais

Avaliar a ocorrência e determinar a concentração de MPs nas águas superficiais do rio Tietê, em quatro pontos com diferentes condições de uso e ocupação do solo.

### 4.2.2. Objetivos específicos

- Adaptar uma metodologia para coleta, preparo e caracterização de amostras de MPs;

- Avaliar a concentração e as categorias de MPs coletados nas águas superficiais do rio Tietê por meio de contagem manual e métodos gravimétricos;
- Determinar a identidade química dos polímeros de todas as categorias de MPs encontradas por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR, em inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance*); e
- Inferir possíveis influências do uso e da ocupação do solo e de condições naturais como a pluviosidade, na concentração e nas características dos MPs encontrados.

### 4.3. Metodologia

Além da ausência de padronização de métodos de coleta e tratamento das amostras, ainda não existe na literatura uma estrutura sistemática para categorização de detritos plásticos (HARTMANN et al., 2019). Na Figura 4.1, todas as etapas da metodologia aplicada para a análise dos MPs estão sintetizadas e estas serão explicadas com maiores detalhes nos tópicos seguintes.

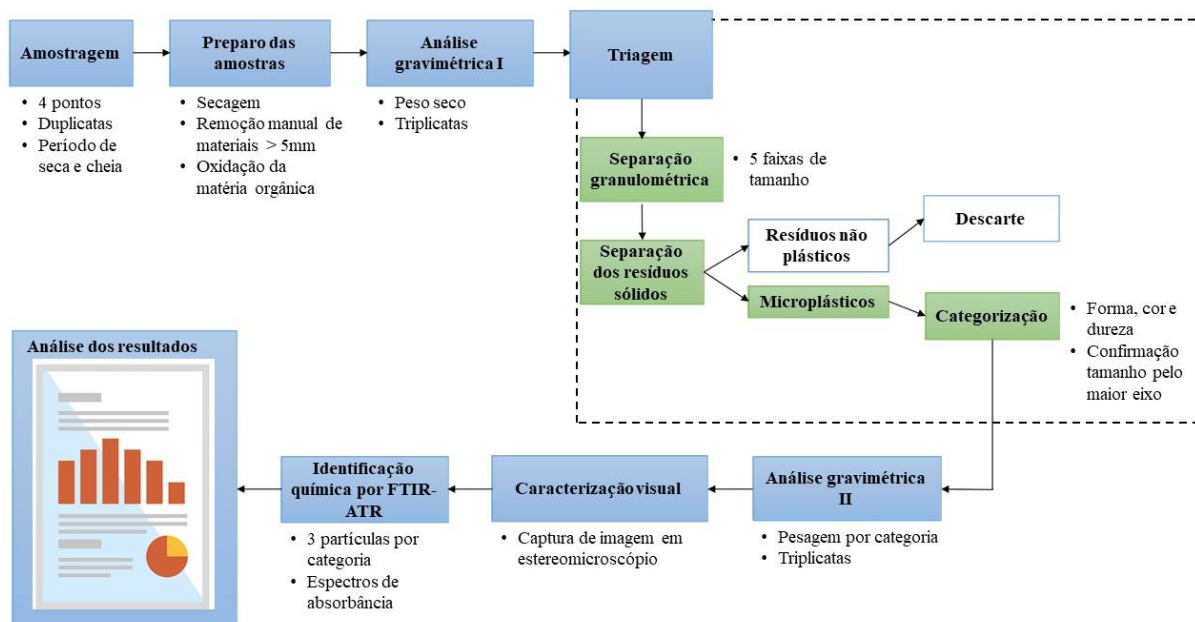


Figura 4.1 - Síntese das etapas de amostragem, preparo, triagem, categorização, caracterização e identificação de microplásticos realizadas no presente estudo.

#### 4.3.1. Área de estudo

O Rio Tietê nasce no município de Salesópolis, localizado a 22 km da serra do mar e drena 62 municípios do estado de São Paulo até desaguar no rio Paraná, na divisa com o Mato

Grosso do Sul (GROSSO et al., 2008). Com 1171 km de extensão, é o maior corpo d'água do território paulista e um dos mais importantes, devido ao seu elevado potencial elétrico e de navegabilidade (TUNDISI et al., 2008).

Nas proximidades de sua nascente, o rio Tietê é cercado por mata ciliar nativa, apresenta grande biodiversidade de espécies e possui águas límpidas e transparentes. Contudo, ao longo de seu trajeto, atravessa áreas altamente industrializadas e de elevada densidade demográfica, o que contribui para a degradação da qualidade de suas águas (SILVA; PORTO, 2003). Na região metropolitana de São Paulo, sua vazão não é suficiente para que haja a diluição dos efluentes e da poluição difusa que recebe (CAMPOS, 2012).

Outros fatores que contribuem para a degradação da qualidade do rio Tietê são as modificações estruturais existentes em alguns trechos da capital paulista (como canalização e retificação), ocupações irregulares e desmatamento do seu entorno (JORGE, 2012).

Com o objetivo de garantir a capacidade de vazão e minimizar o risco de inundações nessa região mais degradada, o Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) realiza operações de limpeza e desassoreamento do rio através da remoção mecânica de lixos e sedimentos, no entanto, o constante aporte de resíduos não permite que tais ações sejam efetivas (CAMPOS, 2012).

Desde 1992, a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) tem administrado o Projeto Tietê, que visa a revitalização do rio de mesmo nome. Para esta finalidade, uma série de medidas têm sido tomadas ao longo dos últimos 29 anos, incluindo a construção de novas estações de tratamento de esgoto, o aumento de coletores e de interceptores (BAYAR, 2018). Como resultado a essas iniciativas, um relatório da Fundação SOS Mata Atlântica revelou que o trecho de intensa degradação do rio Tietê reduziu de 150 para 85 km entre os anos de 2020 e 2021 (FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, 2021).

No sentido interior de São Paulo, a qualidade do rio melhora gradativamente, tanto em decorrência das ações de despoluição, quanto em virtude dos processos de autodepuração natural, da presença de quedas, corredeiras e de barramentos ao longo de seu percurso (FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, 2018).

Na Figura 4.2 são apresentadas diferentes fotografias do rio Tietê, com destaque para as proximidades de sua nascente em Salesópolis, a qual está preservada até os dias de hoje, para o antes e depois da canalização na capital do estado, para a formação de espumas tóxicas na região de Salto (SP), e para o lixo deixado após enchente no município de Anhembi – SP.



Figura 4.2 – Diferentes imagens do rio Tietê: A) proximidades da nascente do rio, em Salesópolis – SP; B) Atividades realizadas no Rio Tietê, no início do século XX; C) Desassoreamento do trecho entre a Barragem Edgar de Souza e o Cebolão por meio de escavadeiras hidráulicas do DAEE; D) Visão aérea de um trecho canalizado na capital de São Paulo; E) Espumas tóxicas geradas após quedas no município de Salto- SP; F) Barramento de Barra Bonita – SP; G) Lixo arrastado pelo rio Tietê após enchentes no município de Anhembi – SP; e H) Rio Tietê após o barramento de Barra Bonita, onde há atividades de pesca artesanal. Fonte das imagens: <https://www.saopaulo.sp.gov.br/>, <https://g1.globo.com/>[https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Rio\\_tiete.jpg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Rio_tiete.jpg) .

Para este estudo, foram definidos quatro pontos de coleta ao longo do rio Tietê: Biritiba-Mirim, Santana do Parnaíba, Tietê e Anhembi, os quais estão representados no mapa da Figura 4.3 e na Tabela 4.1, como P1, P2, P3 e P4 respectivamente. O mapa foi gerado pelo software Arcgis, através do qual um raio de 1km ao entorno de cada ponto foi caracterizado



quanto ao uso e ocupação do solo. No P2 e P3, altas densidades populacionais podem ser observadas no entorno do rio. Áreas industriais foram identificadas próximas aos pontos P1, P2 e P3 e as estações de tratamento de esgoto (ETE) presentes ao longo do trajeto do rio foram destacadas.

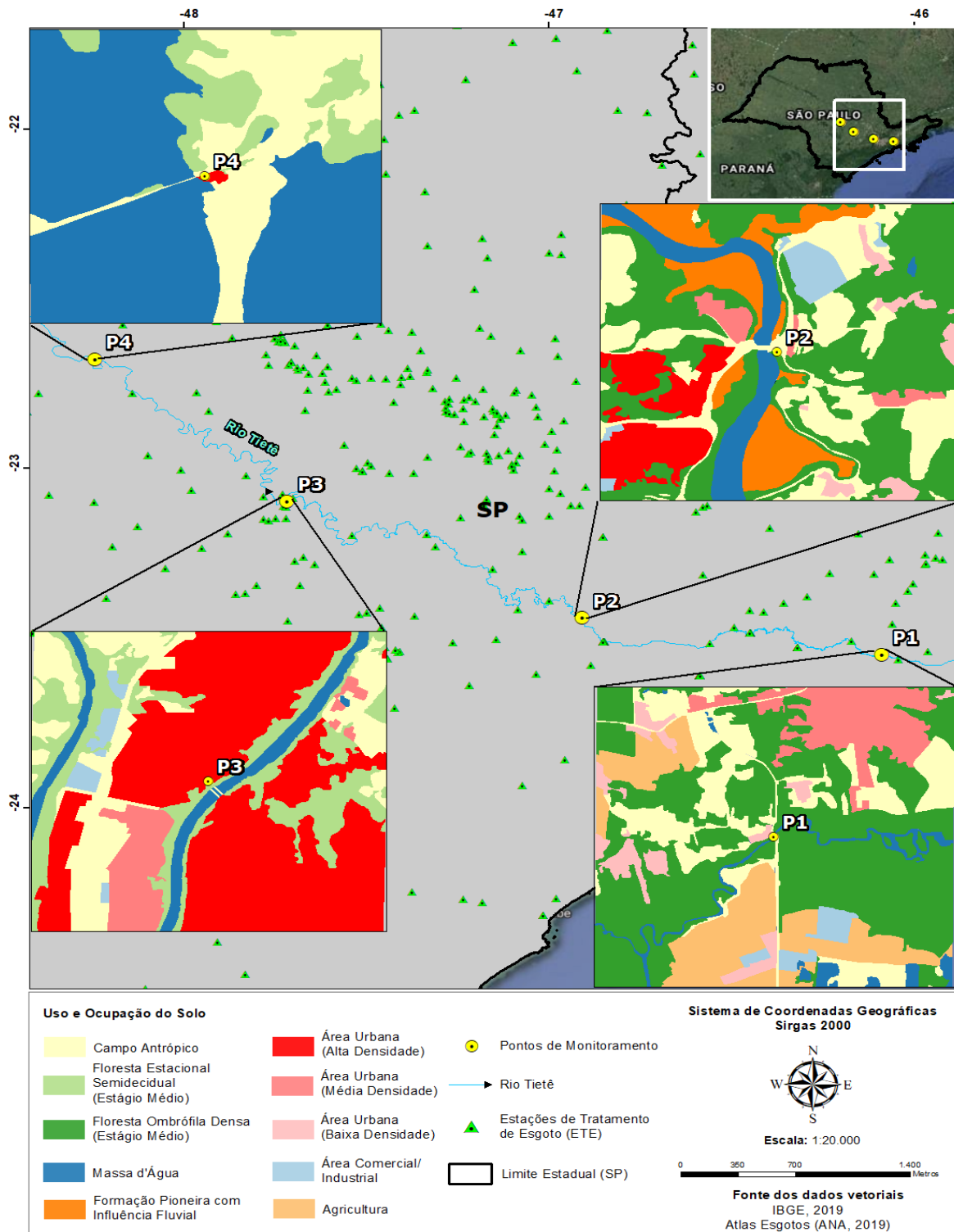


Figura 4.3- Localização dos quatro pontos de coleta de microplásticos ao longo do Rio Tietê, SP.

Tabela 4.1 - Locais dos pontos de coletas de microplásticos e suas respectivas coordenadas geográficas.

Pontos de coleta	Locais	Municípios	Coordenadas
P1	Estrada do Rio Acima	Biritiba-Mirim	23°32'52.4"S 46°05'10.3"W
P2	Estrada Tenente Marques, Vila Velha	Santana do Parnaíba	23°26'23.3"S 46°54'30.6"W
P3	Praça Cornélio Pires	Tietê	23°05'44.3"S 47°43'02.8"W
P4	Ponte rio Tietê, Rodovia Geraldo de Barros	Anhembi	22°40'38.3"S 48°14'37.5"W

Os pontos de coleta foram definidos com base na qualidade das águas do rio Tietê, a fim de permitir a comparação da abundância de MPs em locais com características contrastantes: início da degradação, durante e após o trecho mais poluído do rio. O ponto P1 está inserido em uma região de intensa atividade agrícola, onde inicia-se a degradação da qualidade das águas do Tietê (CAMPOS, 2012). Os pontos P2 e P3, estão localizados no trecho mais poluído do rio, e último ponto, P4, está inserido no trecho onde a qualidade da água melhora de maneira consistente, segundo relatório da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) de 2014 (CETESB, 2014). Outro critério utilizado para a escolha dos pontos, foi a presença de pontes sobre o rio, as quais foram essenciais para o método de amostragem.

#### 4.3.2. Materiais e reagentes

Para a amostragem dos MPs, foi utilizado um conjunto de cinco peneiras de aço inoxidável (Bertel, Brasil), composto por quatro peneiras com granulometria de 106 µm e uma de 5,6 mm; Balde de alumínio graduado de 10 L e cordas; folha de alumínio para envolver as amostras nas peneiras e bandejas para armazená-las.

Na etapa de preparo das amostras, foi utilizada uma estufa (Marconi, modelo MAO33/5, Brasil) para secagem do material coletado; balança analítica (*Shimadzu*, modelo: AUY220, Japão) para todas as pesagens (peso seco após oxidação e peso seco após triagem); e chapa aquecedora e agitadora (Tecnal, modelo TE-0854, Brasil) para oxidação do material orgânico não plástico.

Os reagentes utilizados na etapa de oxidação da matéria orgânica foram água deionizada produzida em cromatógrafos de troca iônica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP), água ultrapura produzida por purificador de água (Merck, Milli-Q, Alemanha), peróxido de hidrogênio 30%

(Êxodo científica, Brasil), ácido sulfúrico concentrado P.A. (*Synth*, Brasil), e sulfato de ferro II heptaidratado (Merck, Alemanha).

Para a degradação da matéria orgânica natural das amostras, uma solução de sulfato de ferro II (0,05M) foi preparada por meio da adição de 7,5 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (278,02 g/mol) a 500 ml de água e 3 ml de ácido sulfúrico concentrado (MASURA et al., 2015).

No procedimento de triagem e categorização, foram utilizadas cinco peneiras de aço inoxidável (Bertel, Brasil), com malhas de 106, 350, 500  $\mu\text{m}$  e 1, 2 e 5,6 mm para a separação das partículas por faixas de tamanho; placas de petri; lupa de aumento (8x) e microscópio estereoscópio com aumento de 30 x (Medilux, Países baixos), pincel de cerdas naturais e pinça de aço inoxidável para o manuseio das amostras; e tubos do tipo *Eppendorf* de 5 ml para armazenamento dos MPs conforme as respectivas faixas de tamanho e categorias.

Ao longo das etapas de preparo das amostras e categorização, foram utilizados béqueres de 10, 100, 250, 500 e 1000 ml.

Para a caracterização visual e captura de imagens dos MPs de cada categoria foi utilizado um estereomicroscópio óptico (Leica, modelo EZ4EA, EUA), com aumento de 8 a 32x e com câmera acoplada (Leica, modelo EC4) de 3,3 megapixels, pertencente ao laboratório de Biotecnologia Vegetal do CENA/USP. A aquisição e tratamento de imagens foram realizados por meio do *software* Leica, LAZ EZ.

A identificação química dos MPs coletados foi realizada por meio de um espectrofotômetro FTIR-ATR da Bruker, modelo Vertex 70, EUA, do laboratório multiusuário do Instituto de Química da Unesp, Araraquara – SP.

Para o ensaio de recuperação do método, *pellets* dos polímeros PA (poliamida), PP, PE e PET da Braskem foram triturados em moinho criogênico (*Freezer Mill*, 6870, Japão).

#### **4.3.3. Amostragem de microplásticos**

As campanhas de coleta foram realizadas em duplicatas em dois períodos diferentes: Seca, entre 15 e 17/09 de 2020 (A) e entre 30/09 a 01/10 de 2020 (B); e cheia, entre 09/03 e 11/03 de 2021 (A) e entre 17/03 e 19/03 de 2021 (B).

A coleta das amostras foi realizada com o auxílio de um balde de alumínio de 10 litros amarrado a uma corda (Figura 4.4) e arremessado a partir de pontes existentes nos locais de coleta. Em cada ponto foram coletados 200 L de água superficial do rio Tietê (entre os últimos 30 cm), os quais foram imediatamente transferidos para esquema de peneiras granulométricas de aço inox, com aberturas de 5,6 mm e 0,106 mm. O volume coletado foi contabilizado com base nas marcações do balde de coleta e a amostragem foi realizada com

cuidado para que a água coletada não derramasse, de maneira que os MPs menos densos não fossem perdidos durante essa etapa.



Figura 4.4 - Coleta de microplásticos a partir de uma ponte sobre o rio Tietê, em Biritiba-Mirim /SP.

O material retido na peneira de maior granulometria foi descartado e a peneira de 0,106 mm contendo a amostra foi coberta com folha de alumínio, armazenada em caixa de isopor e transportada até o Laboratório de Ecotoxicologia do CENA-USP.

#### 4.3.4. Preparo das amostras

No laboratório, as amostras foram colocadas em estufa a 60°C para secagem completa, durante 1 hora. Pedacos grandes de matéria orgânica que ultrapassaram a peneira de 5 mm (como por exemplo, gravetos, folhas, etc.) foram retirados manualmente. Em seguida, o material seco foi removido cuidadosamente e transferido para béqueres de 250 ml.

Para a degradação da matéria orgânica natural, foram adicionadas 20 ml de solução de sulfato de ferro II heptahidratado, 20 ml de peróxido de hidrogênio 30% e uma barra magnética de agitação ao béquer de cada amostra. Em seguida, o béquer foi colocado sob uma chapa agitadora e aquecedora, a 75°C durante 30 minutos (MASURA et al., 2015). Nos momentos em que a reação apresentou potencial para transbordar o béquer, foi adicionada água deionizada para conter o volume das bolhas geradas. Esse procedimento foi repetido até não haver mais material orgânico natural visível nas amostras.

Após a oxidação, as amostras foram novamente transferidas para a peneira de aço de 106 µm e deixadas secar em temperatura ambiente.



#### 4.3.5. Análise gravimétrica I

Uma a uma, as amostras secas foram cuidadosamente removidas das peneiras, colocadas em béqueres e pesadas em balança analítica (Figura 4.5). O peso do béquer foi descontado do valor total da amostra.



Figura 4.5 - Balança analítica utilizada nas etapas de pesagem.

#### 4.3.6. Triagem e categorização de microplásticos

Após a análise gravimétrica, as amostras foram separadas por tamanho a partir de esquema empilhado de peneiras, com malhas de 5,6; 2,0; 1,0; 0,5; 0,35; e 0,106 mm (Figura 4.6), segundo metodologia adaptada de Desforges et al., (2014). A porção recolhida em cada peneira foi armazenada em placas de petri devidamente identificadas. As faixas de tamanho recolhidas categorizadas podem ser melhor visualizadas na Tabela 4.2.



Figura 4.6 - Esquema empilhado de peneiras utilizado para a separação granulométrica das amostras de microplásticos.

Tabela 4.2 - Classes de tamanho para categorização das partículas.

<b>Classes de tamanho</b>	<b>Tamanho do maior eixo do MP (mm)</b>
1	$> 0,106 \leq 0,35$
2	$> 0,35 \leq 0,5$
3	$> 0,5 \leq 1$
4	$> 1 \leq 2$
5	$> 2 \leq 5,6$

Em cada fração da amostra, os MPs foram separados das partículas não plásticas e classificados com o auxílio de uma pinça de aço inoxidável, microscópio estereoscópio e lupa de aumento. Os MPs foram categorizados de acordo com sua forma (fibras, fragmentos, *pellets*, *microbreads*, filmes ou espuma) e subcategorizados com base em aspectos de dureza e cor, conforme metodologia adaptada de Cable et al. (2017) e GESAMP (2019), Figura 4.7.

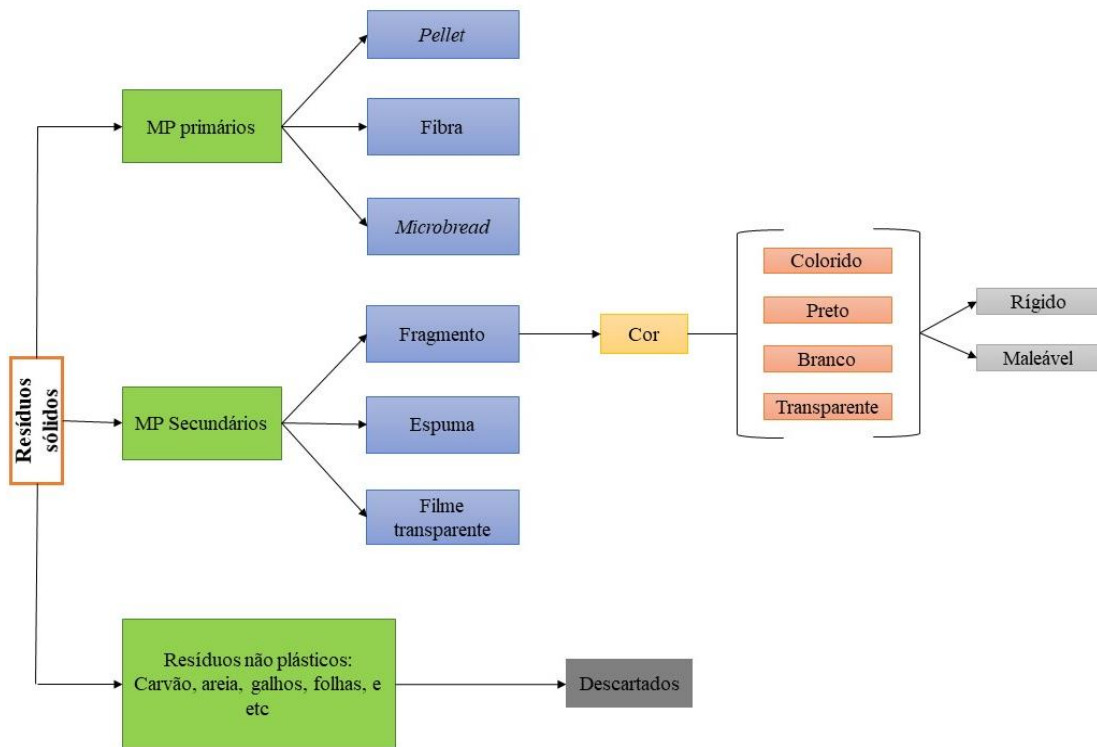


Figura 4.7 - Esquema utilizado para a categorização dos microplásticos na etapa de triagem. Fonte: Adaptado de Olivatto (2017).

Para tal classificação considerou-se: fragmentos como as partículas de forma indefinida; filme como os itens plásticos mais finos de embalagens e sacolinhas; fibras como os filamentos provenientes de fios têxteis; *pellets* como os pedaços de plástico de pré-produção; *microbreads* como as pequenas esferas utilizadas em cosméticos e produtos de higiene pessoal; e espumas como as partículas de polímeros expandidos, com aspecto maleável ao toque. As partículas da categoria “fragmentos” foram subclassificadas de acordo com a dureza (rígidos ou maleáveis ao toque) e cor (coloridos, brancos, transparentes e pretos).

As principais características consideradas para identificação visual e tátil dos MPs incluíram a maleabilidade da partícula (aspecto não quebradiço), forma, presença de brilho superficial e/ou de cores artificiais. As partículas **não plásticas** foram diferenciadas por características como ausência de cores artificiais, aspecto quebradiço e fragilidade ao toque, presença de ruído audível quando pressionadas sob a placa de petri (cristais de areia), aparência enrolada para partes de vegetais como pequenas flores e folhas que foram apenas parcialmente degradadas durante o processo de digestão.

É importante ressaltar que uma amostra-teste foi realizada na área de estudo para ganho de experiência nas etapas de amostragem, tratamento das amostras e categorização dos MPs, bem como para a distinção entre partículas plásticas e não plásticas.

Para uma melhor distinção e visualização das cores das partículas, diferentes fundos foram posicionados abaixo das placas de petri, visto que fundo branco facilitou identificação de partículas coloridas, e fundo azul escuro facilitou a identificação de partículas incolores e brancas.

Após a etapa de categorização visual, os MPs retidos entre as peneiras de 5,6 e de 2 mm foram conferidas com base no tamanho do maior eixo. As partículas de tamanho superior a 5 mm foram descartadas. A contagem dos MPs por categoria e por faixa de tamanho foi realizada com auxílio de uma lupa de aumento. As contagens de MPs foram convertidas em número de partículas por metro cúbico de água do rio.

#### **4.3.7. Análise gravimétrica II**

Após contagem dos MPs, as categorias nas diferentes faixas de tamanho foram agrupadas e pesadas em barquinhas de folha alumínio (confeccionadas manualmente, Figura 4.8). As medidas foram realizadas em triplicatas para garantir a confiabilidade dos resultados e as barquinhas de alumínio foram utilizadas para reduzir o erro das pesagens, uma vez que os valores de massa das amostras são muito baixos.



Figura 4.8 - Barquinha confeccionada em folha alumínio (aproximadamente 10 cm de comprimento) para pesagem das categorias por amostra.

#### **4.3.8. Caracterização visual das partículas**

Algumas amostras de MPs foram selecionadas para captura de imagem por meio de um estereomicroscópio óptico (Figura 4.9) acoplado a uma câmera. Para permitir melhor

visualização das partículas, estas foram posicionadas em fundo azul, o aumento, o foco da lente e a luz do equipamento foram devidamente ajustados conforme o tamanho das amostras. As imagens obtidas foram salvas no formato JPEG.



Figura 4.9 - Estereomicroscópio óptico (Leica, modelo EZ4EA) pertencente ao laboratório de Biotecnologia Vegetal do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da USP.

#### **4.3.9. Determinação da identidade química dos polímeros**

Partículas representativas de cada categoria foram analisadas por espectrometria FTIR, com o objetivo de determinar a identidade química e confirmar se elas são, de fato, polímeros plásticos. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 4.10.

Para essa análise, foram selecionados cerca de três itens por categoria, com exceção da categoria *pellets*, que ficou restrita à identificação da única partícula amostrada durante todas as campanhas de coleta. A definição da quantidade de partículas analisadas foi feita com base na metodologia de Zhou et al. (2018), que submeteram de 2 a 3 partículas representativas de cada categoria para identificação química por FTIR-ATR.

As análises foram realizadas por meio da técnica de refletância total atenuada (ATR) e os espectros de absorvância foram coletados na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 scans. O tipo da fonte utilizada foi um laser de HeNe e o detector foi do tipo DLaTGS.

Para evitar erros de leitura, tomou-se o cuidado de limpar a lente do equipamento com álcool etílico 99,5% de pureza entre cada análise.



Figura 4.10 - Espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - VERTEX 70 / BRUKER do laboratório multiusuário do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

#### 4.3.10. Controle de qualidade

O limite de detecção (LD) foi determinado pela menor malha em que as amostras foram peneiradas (peneira de 106  $\mu\text{m}$ ).

Para determinar a recuperação do método de preparo das amostras, *pellets* dos polímeros PP, PE, PA e PET virgens foram triturados em moinho criogênico. O processo de moagem consistiu em 15 ciclos de 2 minutos para cada tipo de polímero, com 1 minuto de espera entre cada ciclo e com pré-congelamento de 5 minutos através da adição de nitrogênio líquido.

Cinco replicatas de 0,5 g desse material moído, (com granulometria superior a 0,106  $\mu\text{m}$ ), foram submetidas aos mesmos processos de preparo das amostras, desde a etapa da secagem na estufa, até a separação por faixas granulométricas, que precede a etapa de categorização. A recuperação foi calculada com base na Equação 1:

$$\text{Recuperação} = \frac{mi - mf}{mi} \times 100 \quad (1)$$

Em que *mi* é a massa inicial e *mf* é a massa final de plásticos.

A fim de evitar contaminação, o balde de alumínio utilizado para coleta foi lavado com água dos pontos de amostragem. Todo o material que entrou em contato com as amostras

foi previamente lavado com água deionizada, seco com a abertura para baixo e armazenado com tampa ou folha de alumínio.

A coleta foi realizada em duplicata por estação (em dois dias diferentes por conta da distância entre os pontos).

#### 4.4. Resultados e Discussão

##### 4.4.1. Recuperação do método de preparo e categorização das amostras

Conforme descrito no tópico 4.3.10, um ensaio de recuperação foi realizado para avaliar a exatidão da metodologia empregada nesse estudo. Os resultados das cinco repetições foram dispostos na Tabela 4.3, juntamente com o valor médio da recuperação que foi de 94,476%. Assim, é possível afirmar que a metodologia adotada possui elevada exatidão, pois permite que a maioria dos MPs amostrados sejam recuperados após os processos de preparo e categorização.

Tabela 4.3 - Recuperação do método de preparo e categorização das amostras.

Massa de MPs (g)	Repetições					Média	Recuperação (%)
	1	2	3	4	5		
Inicial	0,501	0,502	0,501	0,501	0,501	0,501	94,476
Final	0,479	0,469	0,470	0,470	0,479	0,494	

Na metodologia empregada não foi utilizada separação por densidade das partículas, isso porque o volume amostrado foi baixo e a etapa de digestão da matéria orgânica reduziu consideravelmente a massa de materiais não plásticos presentes na amostra. Ainda, a etapa de separação por densidade poderia implicar em uma redução de exatidão do método. As taxas de recuperação dos métodos de separação por densidade decrescem conforme o tamanho das partículas diminuem (IVLEVA; WIESHEU; NIESSNER, 2017), podendo também ser menores para alguns tipos de polímeros mais densos e para MPs colonizados por microrganismos ou que contenham matéria orgânica incrustada (ROSAL, 2021).

##### 4.4.2. Análises qualitativas

Os MPs apresentam características muito heterogêneas, com formas e cores muito variáveis, à vista disso, ainda não há na literatura uma padronização para a classificação morfológica, o que dificulta a comparação entre os estudos (ROSAL, 2021). Para a harmonização dos dados, GESAMP (2019) recomenda a classificação das partículas em 5

categorias principais, que são *pellets*, fragmentos, filmes, linhas (fibras e filamentos) e espumas (isopor, por exemplo). No presente estudo, não foram encontrados filamentos, então a categoria “linhas” foi substituída pela classe “fibras”. Ademais, foi adicionada a categoria *microbread*. Aspectos de cor e textura também foram registrados. Na Tabela 4.4, todas as categorias e subcategorias de MPs encontradas estão sumarizadas.

Tabela 4.4 - Categorias de microplásticos encontrados após triagem das amostras.

Tipo	Forma	Categorização		Dureza	
		Cor			
Primários	1 <i>Pellet</i>				
	2 <i>Microbread</i>				
	3 Fibra				
Secundários	4 Espuma				
	5 Filme	5.1	Transparente	6.1.1	Rígido
		6.1	Transparente	6.1.2	Maleável
	6 Fragmento	6.2	Branco	6.2.1	Rígido
				6.2.2	Maleável
		6.3	Preto	6.3.1	Rígido
				6.3.2	Maleável
		6.4	colorido	6.3.1	Rígido
				6.3.2	Maleável

A categorização das partículas é importante tanto para facilitar a etapa subsequente de identificação química, quanto para determinar as principais características dos MPs coletados. De acordo com Fahrenfeld et al. (2019), aspectos como morfologia e cor dos MPs podem fornecer evidências acerca de sua origem no ambiente. Por exemplo, morfologias primárias de MPs como *microreads* e fibras podem estar associadas ao lançamento de águas residuárias. Analogamente, os fragmentos (origem secundária), podem ser atribuídos ao desgaste contínuo de macroplásticos descartados incorretamente (ZHOU et al., 2018).

Com o objetivo de caracterizar visualmente os MPs encontrados, pequenas frações de cada categoria foram submetidas a captura de imagem em estereomicroscópio óptico com câmera acoplada. As imagens foram dispostas nas Figuras 4.11 e 4.12.



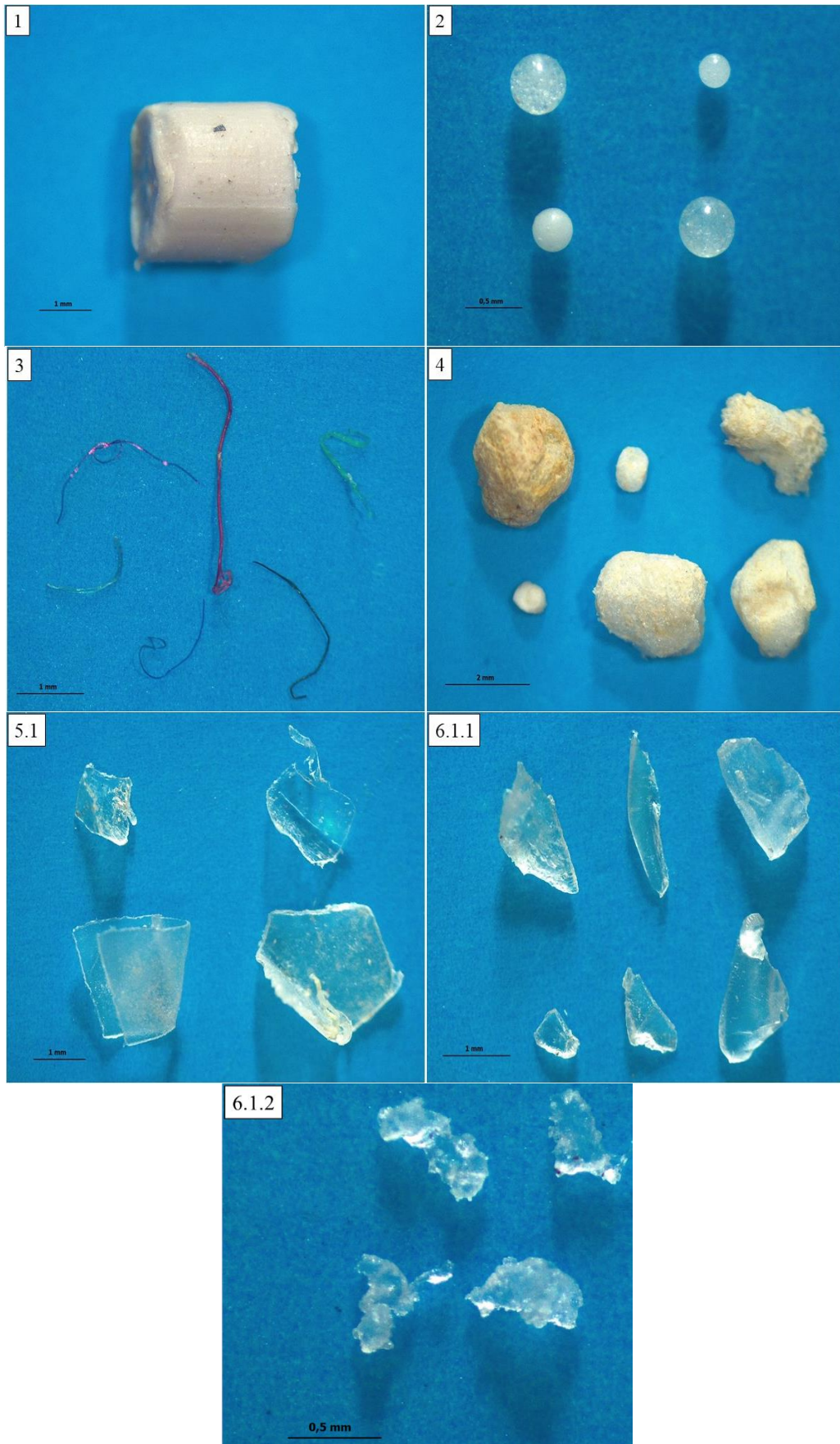


Figura 4.11 - Partículas representativas das categorias: 1) *Pellet*; 2) *Microbreads*; 3) Fibras; 4) Espuma; 5.1) Filme transparente; 6.1.1) Fragmento transparente rígido; e 6.1.2) Fragmento transparente maleável.



Figura 4.12 - Partículas representativas da categoria fragmentos, nas subcategorias: 6.2.1) Fragmento branco rígido; 6.2.1) Fragmento Branco maleável; 6.3.1) Fragmento preto rígido; 6.3.2) Fragmento preto maleável; 6.4.1) Fragmento colorido rígido; e 6.4.2) Fragmento colorido maleável.



As imagens obtidas sob aumento permitem visualizar as diferenças morfológicas entre cada categoria e possibilitam determinar a possível origem dos diferentes tipos de partículas, isto é, se são MPs primários ou secundários.

Em ambientes de água doce, como é o caso desse estudo, os *pellets* podem chegar até o rio por meio de perdas durante o processo de transporte, seja ele rodoviário ou pluvial (LI; ZHANG; TANG, 2020). Embora já exista maior pressão sob a indústria com relação ao uso de *microbeads* em itens de higiene pessoal e cosméticos, no mercado ainda é possível encontrar muitos produtos com essas partículas em sua composição (ANAGNOSTI et al., 2021). Dessa maneira, os *microbeads* acabam por atingir os corpos d'água, principalmente, via esgoto doméstico (JIANG, 2018).

As fibras são amplamente empregadas na confecção de roupas de tecido sintético (como fibras de poliéster, polietileno e poliamida), conferindo elasticidade e redução do custo a esses produtos (AIZENSHTEIN, 2012). Atualmente, as fibras sintéticas correspondem a cerca de 60% da produção global de fibras têxteis e essa taxa tende a aumentar (GALVÃO et al., 2020). O desgaste pelo uso e, principalmente, o processo de lavagem, faz com que as fibras se desprendam e cheguem aos corpos d'água através do ar e/ou de efluentes domésticos, sejam eles tratados ou não, uma vez que tais partículas não são retidas de maneira eficiente durante os processos convencionais de tratamento de esgoto (CARNEY ALMROTH et al., 2018). Napper e Thompson (2016) constataram que a lavagem de 6 kg de tecidos sintéticos pode liberar mais de  $7 \cdot 10^5$  fibras, dependendo do programa de lavagem e dos produtos utilizados.

As irregularidades observadas nos formatos de todos os fragmentos e filmes indicam que são partículas resultantes de fragmentações sucessivas de artefatos plásticos maiores. Dentro dessas categorias, ainda é possível identificar partículas com diferentes graus de irregularidades, provavelmente em decorrência do tempo em que a partícula está no ambiente e dos processos de degradação e abrasão a que elas foram submetidas (ROSAL, 2021). Partículas com bordas mais regulares podem estar a mais tempo no ambiente sujeitas ao intemperismo e/ou ter sofrido maior abrasão com outros materiais (OLIVATTO, 2017).

Devido à subjetividade do analista e as dificuldades em categorizar as partículas de menores granulometrias ( $< 1\text{mm}$ ), os MPs coletados nesse estudo não foram categorizados quanto ao seu grau de envelhecimento. Entretanto, é possível observar MPs das categorias espuma (4) e filmes (Figura 4.13) com coloração mais escura e envelhecida. Segundo Wang et al. (2018), a coloração das partículas, pode sugerir que o material está há mais tempo

no ambiente e ainda pode estar relacionado a processos de sorção de poluentes na superfície e porosidades do material.

Estudos conduzidos por Frias et al. (2013) e Antunes et al. (2013) mostraram que amostras ambientais de MPs de cores preta e envelhecida possuíam maiores concentrações de poluentes orgânicos, quando comparados com partículas coloridas e brancas.



Figura 4.13 - Filmes transparentes com aspecto envelhecido.

A identificação visual é a técnica mais comumente empregada para a detecção dos MPs, no entanto, existem várias limitações nessa abordagem, como a dificuldade de identificar as partículas nas menores faixas de tamanho e de distinguir partículas de plásticos de outros materiais que também podem ser coloridos ou ter a mesma morfologia (fibras de algodão, por exemplo) (SILVA et al., 2018). Assim, para a redução de falsos positivos é importante que também sejam empregadas técnicas para a determinação da composição química das partículas (FISCHER et al., 2016). Nesse trabalho, a identidade química dos MPs foi feita mediante análises espectroscópicas.

Para determinar a identidade química dos polímeros, cerca de três partículas representativas de cada categoria foram analisadas por FTIR-ATR.

A identificação dos polímeros foi realizada por meio da comparação entre os espectros das amostras e os espectros dos principais polímeros virgens encontrados na literatura (JUNG et al., 2018).

A Tabela 4.5 contém a identidade química das partículas analisadas e na Figura 4.14 há a representação gráfica dos percentuais de cada polímero, onde é possível observar a predominância dos polímeros PP (41, 18%) e PE (29,41%). O polímero PET (2,94%) foi identificado na composição de uma amostra da categoria fibra (tipo de material de código 3) e o polímero PS (17,65%), na composição das três amostras dos tipos *microbread* e espuma (código 2 e 4 do tipo de material, respectivamente). Destaca-se que uma amostra de fragmento branco maleável (6.2.2), uma amostra de fragmento preto rígido (6.3.1) e uma amostra de fragmento preto maleável (6.3.2) apresentaram composição da mistura dos polímeros PP e PE.

Tabela 4.5 - Identidade química das partículas analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).

Tipo de MPs		Identidade química do polímero (n=3)
Código	Categoria	
1	<i>Pellet</i>	PP
2	<i>Microbread</i>	PS, PS e PS
3	fibra	PET, PP e PP
4	Espuma	PS, PS e PS
5.1	Filme transparente	PP, PP e PE
6.1.1	Fragmento transparente rígido	PP, PP e PP
6.1.2	Fragmento transparente maleável	PP, PP e PP
6.2.1	Fragmento branco rígido	PP, PP e PP
6.2.2	Fragmento branco maleável	PP, PE e mistura de PP e PE
6.3.1	Fragmento preto rígido	PP, PE e mistura de PP e PE
6.3.2	Fragmento preto maleável	PE e mistura de PP e PE
6.4.1	Fragmento colorido rígido	PE, PE e PP
6.4.2	Fragmento colorido maleável	PE, PE e PE

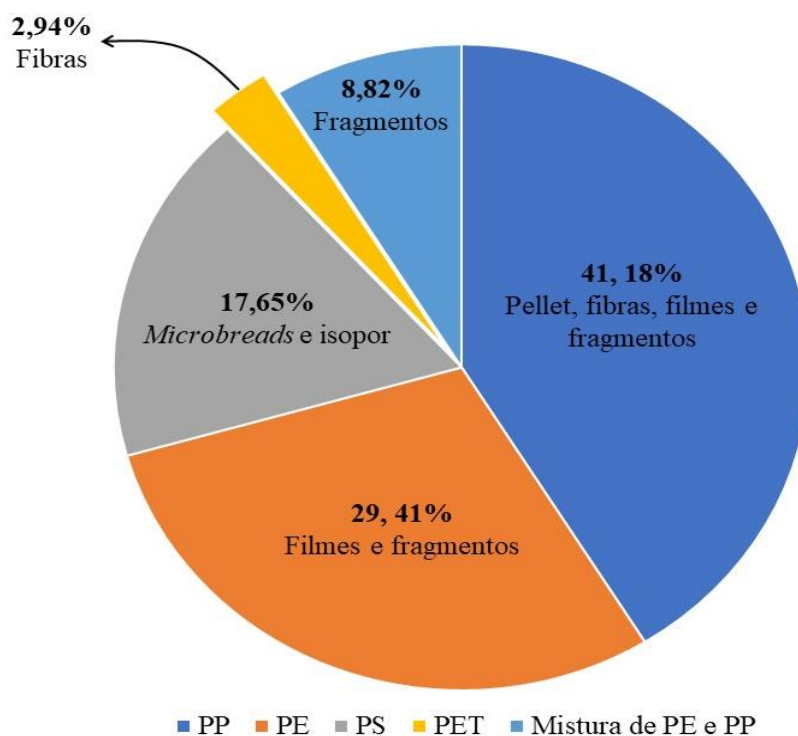


Figura 4.14 - Representação gráfica dos polímeros identificados (%) por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).

A predominância dos polímeros PP e PE pode ser atribuída ao fato das coletas terem sido realizadas na superfície do rio, visto que tais polímeros possuem baixa densidade (entre 0,89 a 0,97 g cm<sup>-3</sup> para o PE e 0,85 a 0,92 g cm<sup>-3</sup> para o PP) e ainda pelo fato de representarem os principais polímeros consumidos no Brasil e no mundo (GEYER, 2020). A dinâmica do curso hídrico pode favorecer a presença de polímeros de maior densidade na região superficial da coluna d'água, tais como PET e PS, que foram coletados neste trabalho.

Além de riscos físicos para a biota, como obstrução do trato gastrointestinal e lesões, os MPs podem atuar como vetores de metais e de contaminantes orgânicos (VO; PHAM, 2021). Devido às suas propriedades físico-químicas, o PE, seguido pelo PP e PS, são os polímeros que possuem maiores afinidades por moléculas orgânicas presentes na água (WANG et al., 2020). Assim, esses polímeros podem apresentar maiores riscos de transferência de contaminantes orgânicos para a biota aquática, caso sejam ingeridos ou absorvidos (YU; MO; LUUKKONEN, 2021).

A Figura 4.15 refere-se ao espectro de absorvância da amostra de *pellet* (material do tipo 1) e apresenta bandas características do polímero PP, que são: três bandas na região entre 2950 e 2837 cm<sup>-1</sup>, resultantes do estiramento da ligação C-H; duas bandas na região entre

1456 e 1377  $\text{cm}^{-1}$  em decorrência de dobramento dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente; banda de absorção em 1166  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao dobramento do grupo  $\text{CH}$ , ao balanço de metilas e ao estiramento de ligações  $\text{C-C}$ ; banda em 840  $\text{cm}^{-1}$ , resultante do balanço de  $\text{CH}_2$  e do estiramento entre as ligações de  $\text{C-CH}_3$ ; e banda em torno de 808  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada com o balanço de  $\text{CH}_2$  e ao estiramento entre a ligação  $\text{C-CH}_3$ .

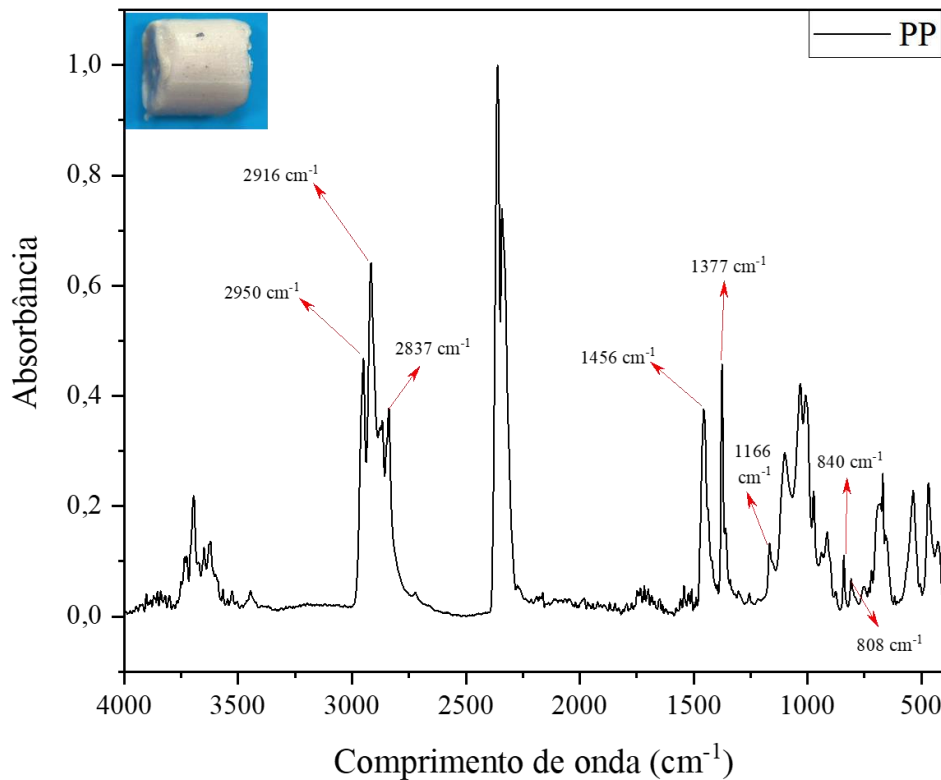


Figura 4.15 - Espectro de absorvância obtido na análise da amostra de pellet por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

Na Figura 4.16, é possível observar a presença de outras bandas de absorção que não são características do espectro de absorção do polímero PP, por exemplo a região indicada pela elipse em azul.

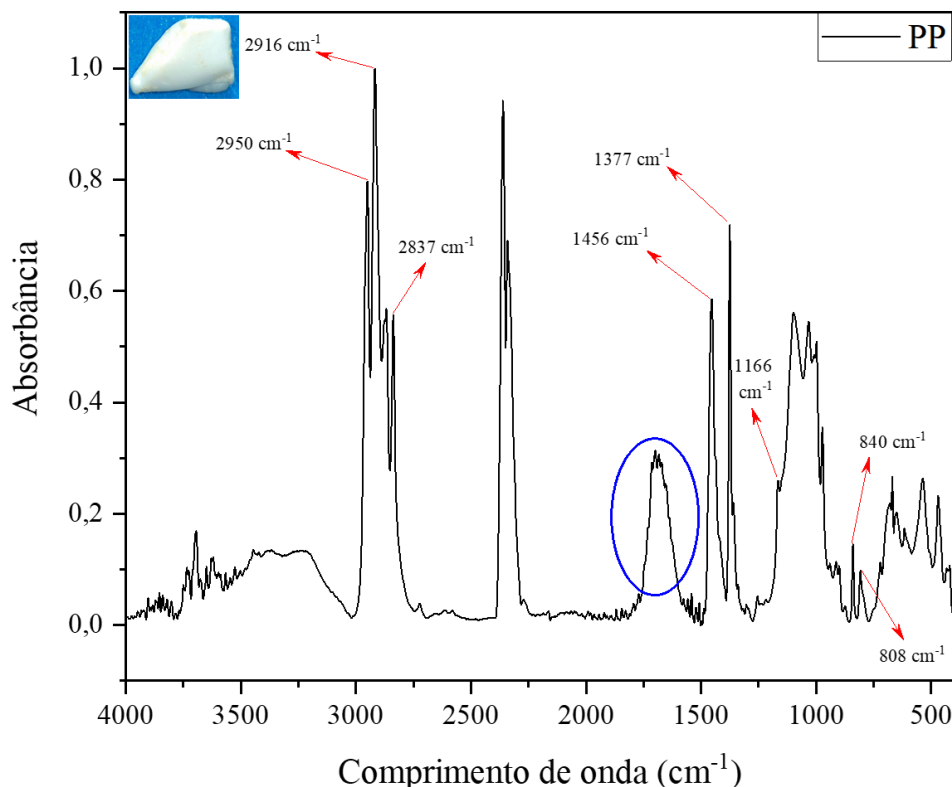


Figura 4.16 - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento branco rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

Assim como a região destacada, foram observadas outras bandas não características em diversas amostras, as quais podem ser atribuídas a uma série de hipóteses, que incluem:

- I) A presença de aditivos químicos na matriz polimérica, como plastificantes, retardantes de chama, corantes, antioxidantes, estabilizadores térmicos, entre outros (HAHLADAKIS et al., 2018; OLIVATTO, 2017);
- II) Mistura de materiais, uma vez que a indústria de plásticos tem introduzido no mercado, biopolímeros, plástico verde e materiais compostos pela mescla de polímeros sintéticos e polímeros naturais (TABASUM et al., 2019; WEI et al., 2021). A mistura de polímeros também pode ocorrer de maneira acidental durante a triagem dos materiais na reciclagem (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009);
- III) Mudanças no espectro original do polímero em decorrência da exposição solar, envelhecimento (LEE; CHAE, 2021) e presença de produtos da degradação do material plástico (MECOZZI; PIETROLETTI; MONAKHOVA, 2016).



Por exemplo, a fotodegradação dos polímeros resulta em grupos carbonila que absorvem na faixa entre  $1700$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  do espectro infravermelho (TURKU et al., 2017); e

- IV) Poluentes orgânicos sorvidos na superfície hidrofóbica das partículas, como pesticidas, fármacos, POPs, entre outros (LEE; CHAE, 2021).

O PE foi o segundo polímero mais identificado nas amostras analisadas e o espectro desse material pode ser visualizado na Figura 4.17, a qual se refere a um filme transparente. De acordo com Jung et al. (2018), existem cerca de 7 (sete) bandas características do PE na região do infravermelho, que são: duas bandas na região entre  $2915$  e  $2945\text{ cm}^{-1}$  resultantes do estiramento da ligação C-H; bandas em torno de  $1471$  e  $1461\text{ cm}^{-1}$ , ambas geradas pelo dobramento de  $\text{CH}_2$ ; banda em  $1377\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao dobramento de  $\text{CH}_3$ ; e duas bandas na região entre  $730$  a  $715\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao balanço de grupos  $\text{CH}_2$ .

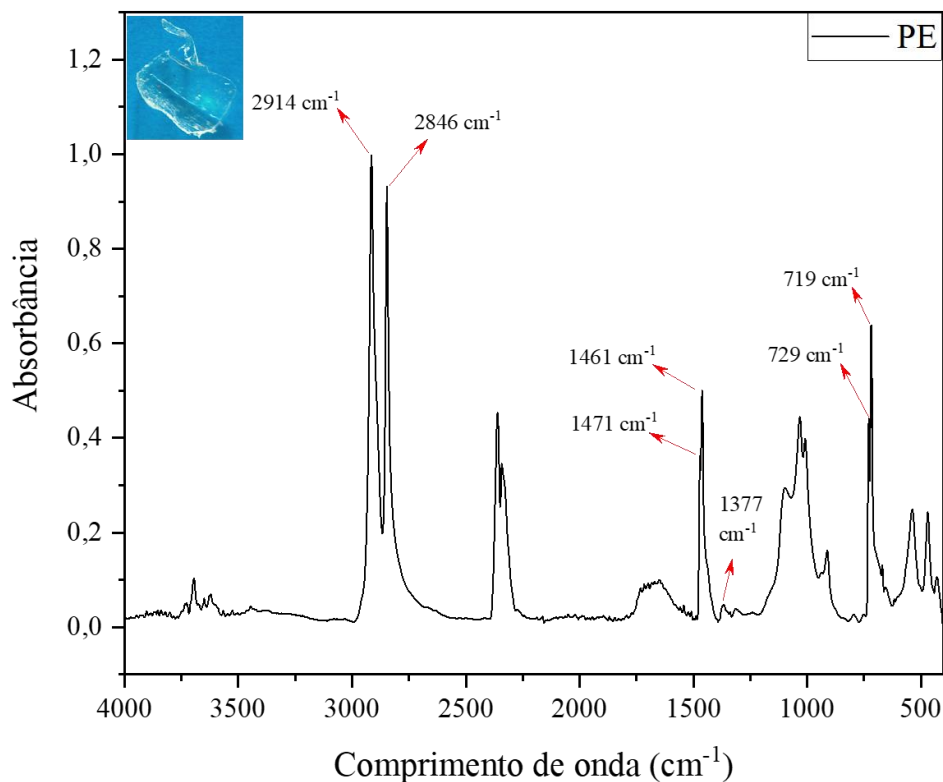


Figura 4.17 - Espectro de absorvância obtido na análise da amostra de filme transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

Todas as amostras de *microbread* e de espuma submetidas à análise por FTIR-ATR foram identificadas como PS. Na Figura 4.18, o espectro de um dos *microbreads* ilustra as principais bandas de absorção características do polímero PS, sendo elas: a banda localizada em  $3024\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do C-H aromático; a banda em  $2846\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento de ligações entre C e H; as bandas em torno de  $1600$  e  $1492\text{ cm}^{-1}$  resultantes do estiramento do anel aromático; a banda em  $1452\text{ cm}^{-1}$ , referente ao dobramento do  $\text{CH}_2$ ; e bandas em torno de  $1028$ ,  $694$  e  $536\text{ cm}^{-1}$ , todas relacionadas a diferentes modos de vibrações de sistemas aromáticas contendo apenas os elementos C e H.

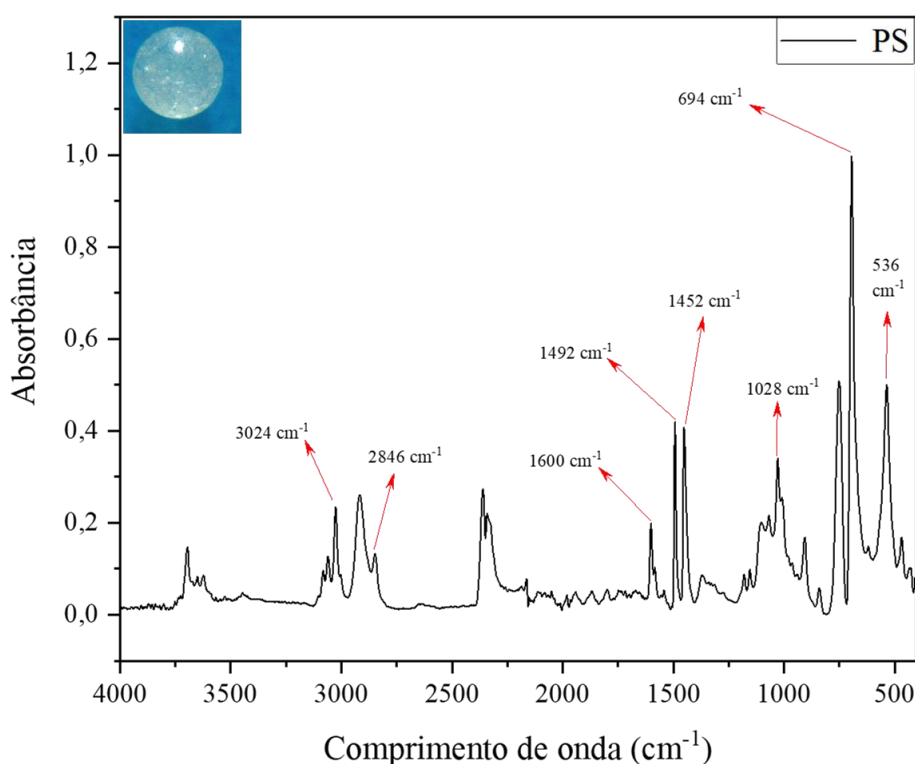


Figura 4.18 - Espectro de absorbância obtido na análise da amostra de *microbread* por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

O espectro da Figura 4.19, referente a uma partícula do tipo fibra (material de código 3), foi o único gráfico a apresentar bandas de absorção consistentes com o polímero PET, que são: banda em torno de  $1713\text{ cm}^{-1}$ , resultante do estiramento da ligação dupla entre carbono e oxigênio; as bandas  $1242\text{ cm}^{-1}$  e  $1093\text{ cm}^{-1}$ , ambas relacionadas ao estiramento da ligação C-O; e a banda em  $723\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao dobramento fora do plano do anel aromático contendo apenas C e H.

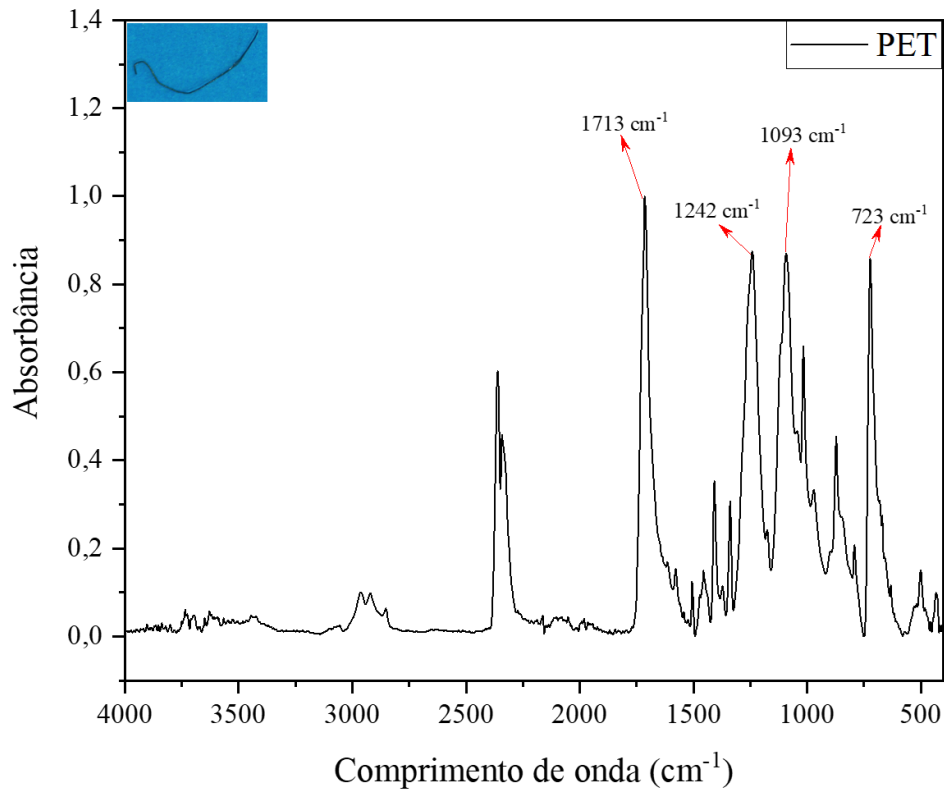


Figura 4.19 - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fibra por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PET. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

Dentre todas as partículas analisadas, três geraram espectros contendo bandas de absorção características de ambos os polímeros: PP e PE. Na Figura 4.20 é possível visualizar o espectro de uma das amostras de fragmento preto rígido (código 6.3.1), a qual foi identificada como sendo uma mistura desses dois polímeros. Nos estudos realizados por Jung et al. (2018) e Zhou et al. (2018) também houveram partículas ambientais que foram identificadas como mistura desses dois polímeros (PP e PE).

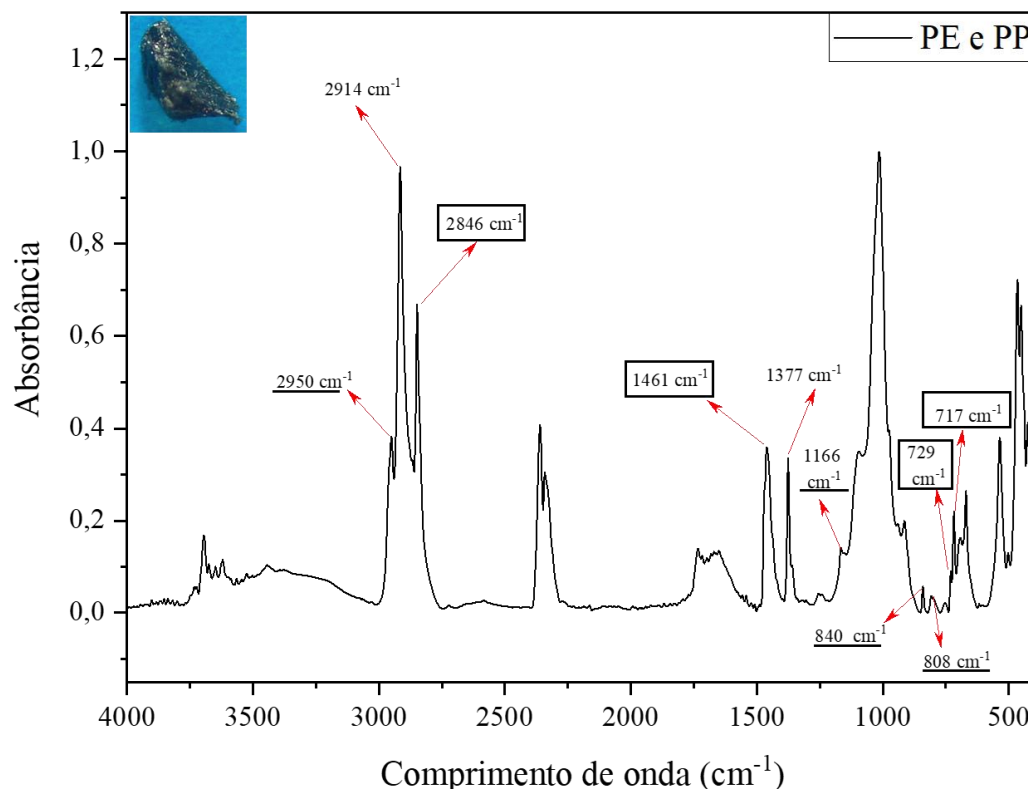


Figura 4.20 - Espectro de absorvância de uma amostra do tipo fragmento preto rígido obtido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente a mistura dos polímeros PP e PE. Os comprimentos de onda destacados em caixas são característicos do PE, os comprimentos de onda sublinhados são característicos do PP e os comprimentos de onda sem marcação são característicos de ambos os polímeros, PE e PP.

A combinação de PP e PE pode ocorrer acidentalmente durante os processos de reciclagem devido à dificuldade de segregação do grande volume de materiais descartados (SINGH et al., 2017). No entanto, esse processo não é desejável pois a mistura desses polímeros pode aumentar a fragilidade do produto final em função dos seus diferentes pontos de fusão (TURKU et al., 2017).

É importante destacar que os dois picos de alta intensidade presentes na região entre 2360 e 2340  $\text{cm}^{-1}$  podem ser observados em todos os espectros desse estudo e são resultantes da absorção do  $\text{CO}_2$  do ar (IZAIRI et al., 2010). Os espectros das demais partículas identificadas por FTIR-ATR constam nos Apêndices A a AB.

Com o objetivo de confirmar os resultados da identificação química das amostras, foi utilizada a ferramenta online e gratuita OPEN SPECY, que possui espectros de referência de acesso aberto. Nessa ferramenta é medido o grau de correlação entre o espectro de referência e o espectro da amostra por meio do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) que varia de 0 a 1, indicando maior correlação estatística quanto mais próximo de 1. Para considerar o resultado da identificação, só foram aceitos coeficientes superiores a 0,7.

Na Figura 4.21 pode-se observar a sobreposição entre o espectro de uma amostra de fragmento preto rígido (tipo de material 6.3.1) e de um espectro de referência da base de dados do OPEN SPECY. Para essa amostra, obteve-se  $r = 0,98$ , que indica forte correlação estatística entre os espectros, confirmando assim a identidade química do polímero como PP.

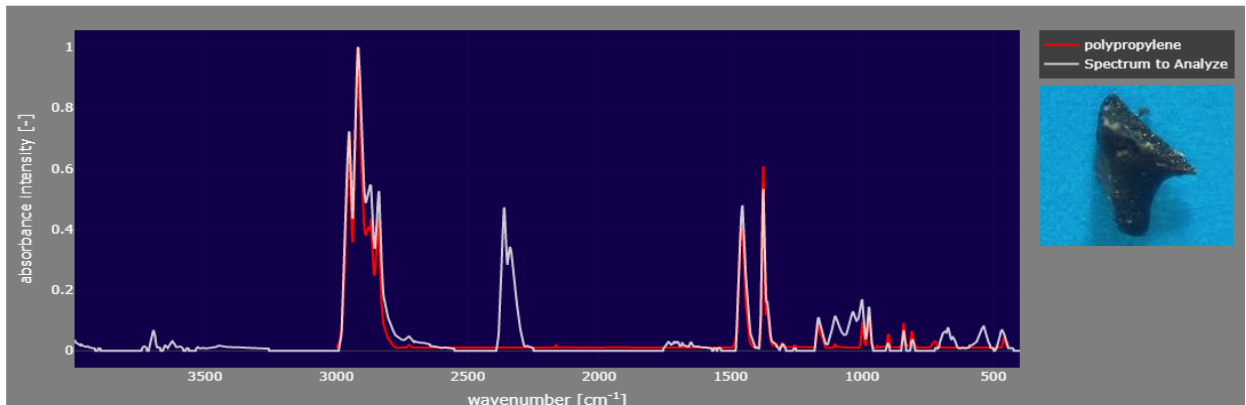


Figura 4.21 - Sobreposição do espectro da amostra e do espectro da base de dados do OPEN SPECY, para determinação da identidade química de uma amostra de fragmento preto rígido.

Tendo em vista a complexidade da composição e diversidade de características dos MPs, é fundamental que as bibliotecas espectrais sejam abastecidas com espectros referência de polímeros em misturas, aditivados e degradados por diferentes processos, buscando representar a diversidade das amostras ambientais e assim, melhorar a identificação dessas partículas.

#### 4.4.3. Análises quantitativas

O DAEE possui uma rede de telemetria com diversos pontos de monitoramento pluviométricos, que registra dados de chuvas acumuladas ao longo de 24 horas. Todos os registros ficam disponíveis na ferramenta SIBH-DAEE, onde é possível analisar toda a série histórica e criar gráficos personalizados de precipitação de um ou mais postos simultaneamente, por exemplo (SIBH.DAEE, 2022).

Ao longo do rio Tietê existem diversos postos telemétricos. Para a obtenção do histórico de chuvas nos dias de coleta deste estudo, foram escolhidos os postos mais próximos dos pontos de amostragem (em atividade), que são: 350660701A, Jardim Jungers, próximo ao P1; 1000236 localizado em Santana do Parnaíba, próximo ao P2; IAC – Tietê, localizado próximo ao P3; e 2248119, UHE Barra Bonita Barramento, próximo ao P4.

A Figura 4.22 apresenta o gráfico de chuvas diárias para a coleta no período de secas que ocorreu entre os dias 15/09 e 01/10 de 2020. O valor máximo de precipitação nesse intervalo não atingiu 15 mm e foi registrado 9 dias antes da última campanha de coleta desse período. A Figura 4.23 apresenta o gráfico de chuvas para a coleta no período de cheias, entre os dias 09 a 19/03 de 2021. No período de cheias houveram mais chuvas e as quantidades registradas foram maiores, chegando a aproximadamente 35 mm no dia 6 de março de 2021. É importante ressaltar que não houve precipitação durante as coletas em nenhum dos pontos, de maneira que as chuvas registradas nesses dias ocorreram em outros horários.

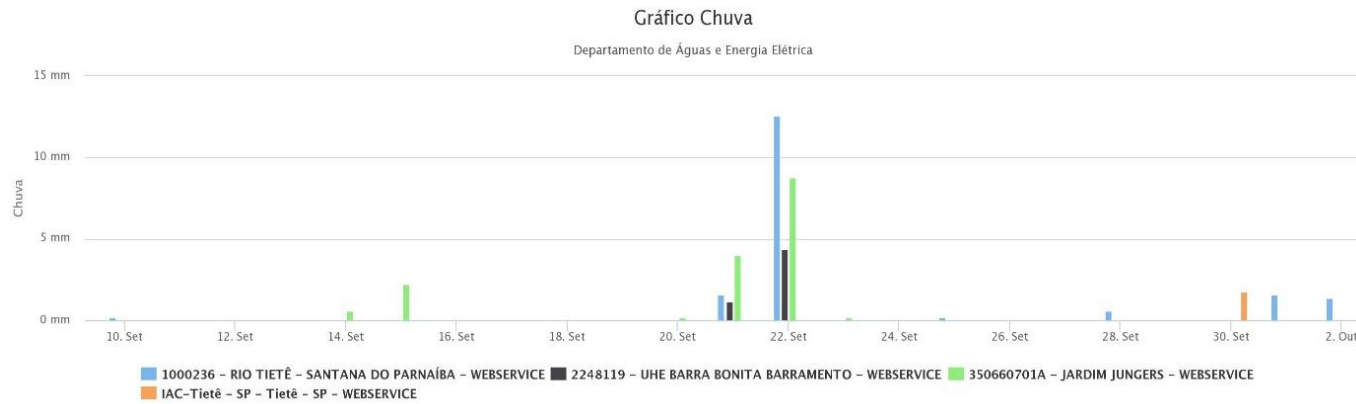


Figura 4.22 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de secas, em 2020. Fonte: SIBH.DAEE.

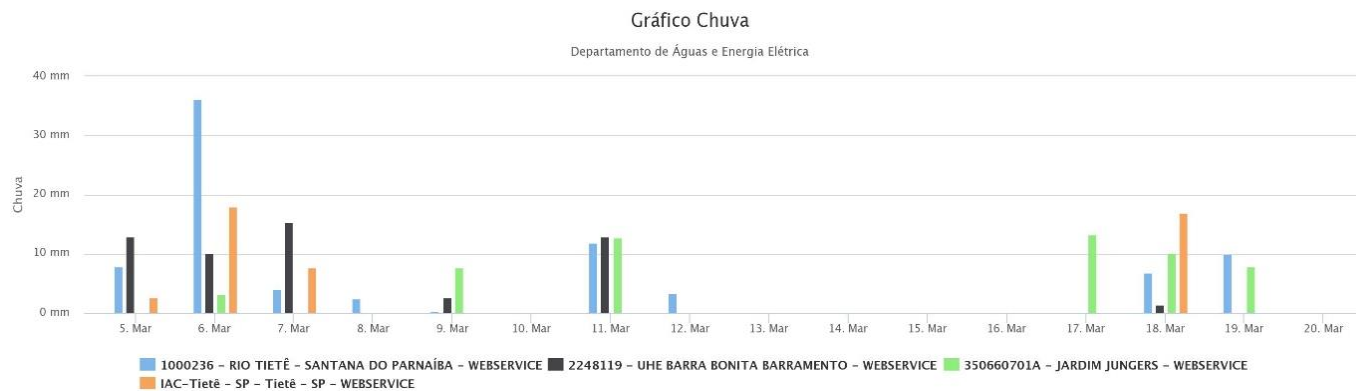


Figura 4.23 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de cheias, em 2021. Fonte: SIBH.DAEE.

Não existem postos de monitoramento de vazão ativos próximos a todos os pontos de coleta, mas vale destacar que visualmente, o nível do rio estava maior durante as coletas no período de cheias em virtude do maior volume de chuvas.

De acordo com Hitchcock (2020), os eventos de chuva são importantes para o transporte de MPs entre os diferentes comportamentos ambientais. Durante as chuvas, MPs presentes no solo podem chegar até os corpos d'água por escoamento superficial e partículas atmosféricas podem ser depositadas no solo e nos sistemas aquáticos. Ou seja, as chuvas estão diretamente relacionadas com a entrada da poluição difusa de MPs no meio aquático (SU et al., 2020).

Os resultados da análise gravimétrica I, referentes a massa total do material levado para a triagem foram dispostos na Tabela 4.6, enquanto os resultados das análises gravimétricas II, referentes a massa de cada categoria por amostragem foram organizados nas Tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10. Cada pesagem foi realizada em triplicata visando aumentar a confiabilidade das medidas, e os resultados foram expressos em mg, considerando os valores médios das repetições e seus respectivos desvios-padrões.

Tabela 4.6 - Resultados da análise gravimétrica I para as amostragens A (entre 15 e 17/09 de 2020) e B (30/09 a 01/10 de 2020) do período de seca e para as amostragens A (entre 09/03 e 11/03 de 2021) e B (entre 17/03 e 19/03 de 2021) do período de cheia.

		<b>Análise gravimétrica I</b>			
<b>Período de coleta</b>		<b>Quantidade coletada (mg)</b>			
		<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
<b>Seca</b>	A	24,01 ± 0,07	319,98 ± 0,18	116,73 ± 0,12	20,71 ± 0,13
	B	29,70 ± 0,11	186,03 ± 0,04	85,41 ± 0,07	25,98 ± 0,08
<b>Cheia</b>	A	31,56 ± 0,10	347,52 ± 0,07	97,13 ± 0,04	39,23 ± 0,03
	B	23,22 ± 0,04	203,94 ± 0,09	158,22 ± 0,06	35,78 ± 0,09

Os pontos P2 e P3 tiveram as maiores quantidades de material retido nas peneiras em ambos os períodos. Para o P2, a média de material coletado foi de 253,01 mg e 275,73 mg na seca e na cheia, respectivamente. No P3, as médias foram de 101,07 mg na seca e 127,67 mg na cheia. Essas diferenças podem estar relacionadas com maiores descargas de detritos e matéria orgânica ao longo do Tietê durante o período de chuvas, principalmente nos pontos mencionados, visto que estão inseridos em regiões urbanizadas que recebem grandes volumes de águas pluviais e de efluentes sem tratamento (CAMPOS, 2012).



Nos Pontos P1 e P4, as quantidades de material foram parecidas. O P1 localiza-se a montante da região mais degradada do rio Tietê, de maneira que não há grande carga de matéria orgânica na água. A baixa quantidade recolhida no P4 reflete a melhora na qualidade da água nas proximidades do reservatório de Barra Bonita, a diluição da carga orgânica recebida na região metropolitana e a sedimentação dos materiais e contaminantes ao longo do trajeto.

Tabela 4.7 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens A (entre 15 e 17/09 de 2020) do período de seca.

<b>Análise gravimétrica II - Seca A (entre 15 e 17/09 de 2020)</b>				
<b>Código da categoria</b>	<b>Quantidade (mg)</b>			
	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
1	0,00 ± 0,00	14,86 ± 0,06	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
3	0,44 ± 0,07	0,12 ± 0,04	–	–
4	2,23 ± 0,05	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,02	0,29 ± 0,09
5.1	0,00 ± 0,00	8,02 ± 0,06	0,25 ± 0,07	0,00 ± 0,00
6.1.1	0,00 ± 0,00	1,39 ± 0,07	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.1.2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.2.1	0,18 ± 0,08	1,48 ± 0,09	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.2.2	0,00 ± 0,00	2,03 ± 0,02	–	–
6.3.1	0,00 ± 0,00	0,49 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.3.2	0,00 ± 0,00	3,82 ± 0,05	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.4.1	0,07 ± 0,04	4,24 ± 0,08	0,05 ± 0,02	0,00 ± 0,00
6.4.2	0,00 ± 0,00	1,95 ± 0,05	–	0,00 ± 0,00
Total	2,93 ± 0,05	38,28 ± 0,14	0,32 ± 0,06	0,30 ± 0,07
Concentração (mg m <sup>-3</sup> )	9,77 ± 0,17	191,40 ± 0,70	1,60 ± 0,30	1,50 ± 0,35

Tabela 4.8 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens B (30/09 a 01/10 de 2020) do período de seca

<b>Análise gravimétrica II - Seca B (entre 30/09 a 01/10 de 2020)</b>				
<b>Código da categoria</b>	<b>Quantidade (mg)</b>			
	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
1	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
3	–	0,71 ± 0,03	0,06 ± 0,05	0,10 ± 0,04
4	–	1,50 ± 0,09	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5.1	–	18,97 ± 0,04	0,92 ± 0,09	0,00 ± 0,00
6.1.1	0,00 ± 0,00	1,20 ± 0,04	–	1,21 ± 0,12
6.1.2	0,00 ± 0,00	0,88 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.2.1	0,00 ± 0,00	11,47 ± 0,05	0,09 ± 0,06	0,00 ± 0,00
6.2.2	0,00 ± 0,00	35,49 ± 0,09	0,02 ± 0,02	0,00 ± 0,00
6.3.1	0,00 ± 0,00	0,07 ± 0,05	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.3.2	0,00 ± 0,00	0,52 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.4.1	0,05 ± 0,04	22,61 ± 0,07	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.4.2	0,00 ± 0,00	8,16 ± 0,10	2,04 ± 0,11	0,00 ± 0,00
Total	0,06 ± 0,03	100,68 ± 0,09	3,27 ± 0,12	1,29 ± 0,07
Concentração (mg m <sup>-3</sup> )	0,20 ± 0,10	503,40 ± 0,45	16,35 ± 0,60	6,45 ± 0,35

Tabela 4.9 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens A (entre 09/03 e 11/03 de 2021) do período de cheia.

<b>Análise gravimétrica II - Cheia A (entre 09 e 11/03 de 2021)</b>				
<b>Código da categoria</b>	<b>Quantidade (mg)</b>			
	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
1	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
2	0,00 ± 0,00	–	0,09 ± 0,03	0,00 ± 0,00
3	0,00 ± 0,00	0,30 ± 0,09	0,30 ± 0,04	0,08 ± 0,02
4	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	–	0,00 ± 0,00
5.1	0,16 ± 0,08	1,60 ± 0,04	1,26 ± 0,03	0,00 ± 0,00
6.1.1	0,00 ± 0,00	3,35 ± 0,03	–	0,00 ± 0,00
6.1.2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,53 ± 0,09	0,04 ± 0,02
6.2.1	0,00 ± 0,00	13,38 ± 0,07	–	0,00 ± 0,00
6.2.2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.3.1	0,00 ± 0,00	0,89 ± 0,05	–	0,00 ± 0,00
6.3.2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	–	0,00 ± 0,00
6.4.1	0,00 ± 0,00	15,25 ± 0,04	0,65 ± 0,07	0,56 ± 0,03
6.4.2	0,00 ± 0,00	16,06 ± 0,10	0,71 ± 0,02	0,00 ± 0,00
Total	0,16 ± 0,08	49,82 ± 0,06	3,73 ± 0,08	0,72 ± 0,03
Concentração (mg m <sup>-3</sup> )	0,53 ± 0,26	249,10 ± 0,30	18,65 ± 0,40	3,60 ± 0,15

Tabela 4.10 - Resultados da análise gravimétrica II para as amostragens B (entre 17/03 e 19/03 de 2021) do período de cheia.

<b>Análise gravimétrica II - Cheia B (entre 17 e 19/03 de 2021)</b>				
<b>Código da categoria</b>	<b>Ponto de coleta</b>			
	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
1	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
3	0,06 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,34 ± 0,09	–
4	0,00 ± 0,00	0,08 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5.1	0,00 ± 0,00	3,44 ± 0,07	0,27 ± 0,03	0,00 ± 0,00
6.1.1	0,00 ± 0,00	2,03 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,34 ± 0,05
6.1.2	0,00 ± 0,00	2,91 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.2.1	0,43 ± 0,13	38,03 ± 0,05	–	0,02 ± 0,01
6.2.2	0,00 ± 0,00	1,12 ± 0,07	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.3.1	0,00 ± 0,00	0,89 ± 0,04	–	0,00 ± 0,00
6.3.2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
6.4.1	0,02 ± 0,03	15,25 ± 0,07	0,03 ± 0,02	0,00 ± 0,00
6.4.2	0,00 ± 0,00	16,06 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Total	0,52 ± 0,16	79,93 ± 0,11	0,66 ± 0,07	0,35 ± 0,09
Concentração (mg m <sup>-3</sup> )	1,73 ± 0,53	399,65 ± 0,55	3,30 ± 0,35	1,75 ± 0,45

Devido a leveza dos materiais plásticos, a massa das partículas por categoria e, mesmo no total, foi baixa para todos os pontos.

No período de seca, a amostragem A obteve concentrações de 9,77 mg m<sup>-3</sup>, 191,40 mg m<sup>-3</sup>, 1,60 mg m<sup>-3</sup> e 1,50 mg m<sup>-3</sup> para o P1, P2, P3 e P4, respectivamente.

Na amostragem B do período de secas, as concentrações de MPs foram 0,20 mg m<sup>-3</sup> no P1, 503,40 mg m<sup>-3</sup> no P2, 16,35 mg m<sup>-3</sup> no P3 e 6,45 mg m<sup>-3</sup> no P4.

No período de cheia, a amostragem A obteve concentrações de 0,53 mg m<sup>-3</sup> para o P1, 249,10 mg m<sup>-3</sup> para o P2, 18,65 mg m<sup>-3</sup> para o P3 e 3,60 mg m<sup>-3</sup> para o P4.

Na amostragem B do período de secas, as concentrações de MPs foram 1,73 mg m<sup>-3</sup> no P1, 399,65 mg m<sup>-3</sup> no P2, 3,30 mg m<sup>-3</sup> no P3 e 1,75 mg m<sup>-3</sup> no P4.

Nesta análise, é importante esclarecer que maiores massas, não estão necessariamente associadas a maior quantidade de MPs, isso porque as partículas podem ser grandes (dimensões próximas ao limite superior de 5mm), ou então, compostas por polímeros de maiores densidades.

A partir dessa sequência de tabelas, é possível notar que os pontos P2 e P3 apresentaram as maiores massas de MPs, provavelmente, devido aos mesmos motivos já mencionados para a presença de maior quantidade de material retido nas peneiras (Tabela 4.6

acima). Não é possível observar um padrão entre os períodos de seca e cheia com relação a concentração de MPs.

Em quase todas as coletas, as concentrações de MPs do P2 foram maiores do que nos demais pontos. Conforme pode-se observar no gráfico da Figura 4.24, esse é o ponto que apresenta as maiores abundâncias de partículas na faixa entre 2 e 5 mm (maior faixa estipulada), o que pode justificar a presença de maiores massas de MPs nesse local.

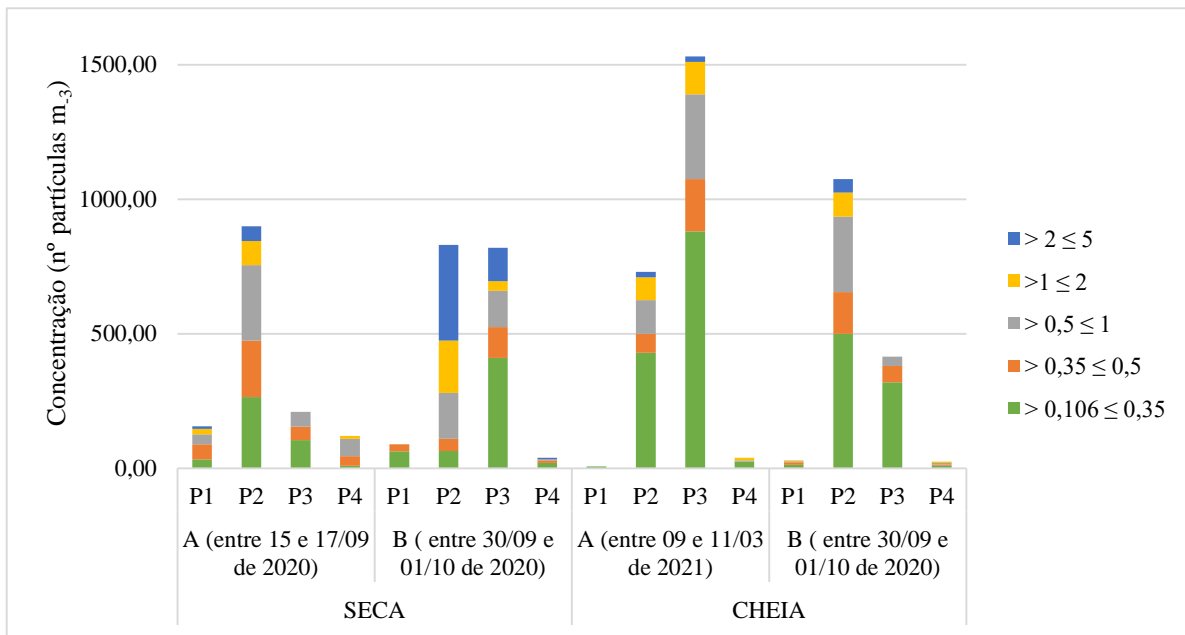


Figura 4.24 - Representação gráfica da concentração de microplásticos coletados nos diferentes pontos e períodos de coleta de acordo com a classificação de tamanho.

De acordo com revisão realizada por Shim, Hong e Eo (2018), a abundância de MPs possui uma relação inversa com o tamanho da malha de amostragem, isto é, maiores concentrações são relatadas em malhas de menor tamanho. Diante disso, acredita-se que as concentrações encontradas poderiam ser mais elevadas se uma malha inferior a 0,106 mm tivesse sido empregada nesse trabalho. Vale mencionar que não foi observado uma correlação entre faixas de tamanho e a abundância de MPs nesse estudo, entretanto, a maior quantidade de partículas se concentrou na menor faixa (entre 0,106 a 0,35 mm).

Os valores de concentração dos MPs (em termos de volume) por categoria e por faixa de tamanho foram organizados nas Tabelas 4.11 a 4.14. Para facilitar a interpretação e a visualização dos resultados, foi aplicada uma escala de cores nessas tabelas, em que, verde representa as células com concentração igual a 0 (zero) e o gradiente amarelo-laranja, representa a abundância de itens em ordem crescente (isto é, amarelo para os menores valores e laranja-escuro para os maiores).

Tabela 4.11 - Abundância (partícula m<sup>-3</sup>) de microplásticos por categoria e por classe de tamanho para a amostragem A do período de seca.

Seca A (entre 15 e 17/09 de 2020)															
Ponto	Tamanho (mm)	Código do tipo de material													Total
		1	2	3	4	5.1	6.1.1	6.1.2	6.2.1	6.2.2	6.3.1	6.3.2	6.4.1	6.4.2	
P1	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	33,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33,33
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	56,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	56,67
	> 0,5 ≤ 1	0	0	30	0	0	0	0	0	3,33	0	0	3,33	0	36,67
	> 1 ≤ 2	0	0	16,67	3,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,00
	> 2 ≤ 5	0	0	6,67	3,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,00
	<b>Total</b>	0	0	143,00	6,67	0	0	0	0	3,33	0	0	3,33	0	156,67
P2	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	65,00	0	0	0	0	0	40,00	0	160,00	0	265,00	
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	30,00	0	0	0	25,00	0	0	50,00	100,00	5,00	210,00	
	> 0,5 ≤ 1	0	0	30,00	0	25,00	25,00	0	30,00	0	25,00	35,00	65,00	45,00	280,00
	> 1 ≤ 2	0	0	0	0	45,00	0	0	0	15,00	0	30,00	0	0	90,00
	> 2 ≤ 5	5,00	0	0	0	20,00	0	0	0	5,00	0	20,00	0	5,00	55,00
	<b>Total</b>	5,00	0	125,00	0	90,00	25,00	0	55,00	20,00	65,00	135,00	325,00	55,00	900,00
P3	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	45,00	0	0	0	0	0	40,00	0	0	15,00	5,00	105,00
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	10,00	15,00	10,00	0	0	0	15,00	0	0	0	0	50,00
	> 0,5 ≤ 1	0	0	0	0	20,00	0	0	0	35,00	0	0	0	0	55,00
	> 1 ≤ 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	> 2 ≤ 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<b>Total</b>	0	0	55	15	30	0	0	0	90	0	0	15	5	210,00
P4	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	10,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,00
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	35,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	35,00
	> 0,5 ≤ 1	0	0	25,00	35,00	0	0	0	0	5,00	0	0	0	0	65,00
	> 1 ≤ 2	0	0	10,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,00
	> 2 ≤ 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<b>Total</b>	0	0	80,00	35,00	0	0	0	0	5,00	0	0	0	0	120,00





Tabela 4.14 – Abundância (partícula m<sup>-3</sup>) de microplásticos por categoria e por classe de tamanho para a amostragem B do período de cheia.

Cheia B (entre 17 e 19/03 de 2021)															
Ponto	Tamanho (mm)	Código do tipo de material													Total
		1	2	3	4	5.1	6.1.1	6.1.2	6.2.1	6.2.2	6.3.1	6.3.2	6.4.1	6.4.2	
P1	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	13,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13,33
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	10,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,00	
	> 0,5 ≤ 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,33	3,33	
	> 1 ≤ 2	0	0	0	0	0	0	0	3,33	0	0	0	0	3,33	
	> 2 ≤ 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Concentração	0	0	23,30	0	0	0	0	3,33	0	0	0	0	3,33	30,00
P2	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	60,00	0	30,00	25,00	0	105,00	0	20,00	0	240,00	20,00	500,00
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	35,00	0	15,00	35,00	0	45,00	0	0	0	15,00	10,00	155,00
	> 0,5 ≤ 1	0	0	10,00	10,00	40,00	40,00	0	85,00	0	20,00	0	70,00	5,00	280,00
	> 1 ≤ 2	0	0	0	0	55,00	5,00	0	0	0	5,00	0	25,00	0	90,00
	> 2 ≤ 5	0	0	0	0	0	0	35,00	5,00	5,00	0	0	5,00	0	50,00
	Concentração	0	0	105,00	10,00	140,00	105,00	35,00	240,00	5,00	45,00	0	355,00	35,00	1075,00
P3	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	125,00	0	30,00	0	0	10,00	0	25,00	0	130,00	0	320,00
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	25,00	0	25,00	0	0	0	10,00	0	0	0	60,00	
	> 0,5 ≤ 1	0	0	20,00	0	15,00	0	0	0	0	0	0	0	35,00	
	> 1 ≤ 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	> 2 ≤ 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Concentração	0	0	170,00	0	70,00	0	0	10,00	10,00	25,00	0	130,00	0	415,00
P4	> 0,106 ≤ 0,35	0	0	10,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,00	
	> 0,35 ≤ 0,5	0	0	0	0	0	0	0	5,00	0	0	0	0	5,00	
	> 0,5 ≤ 1	0	0	0	0	0	5,00	0	0	0	0	0	0	5,00	
	> 1 ≤ 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,00	5,00	
	> 2 ≤ 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Concentração	0	0	10,00	0	0	5,00	0	5,00	0	0	0	5,00	0	25,00



Na amostragem do período de **seca A**, a concentração total de MPs foi de 156,67 partículas  $m^{-3}$ , 900 partículas  $m^{-3}$ , 210 partículas  $m^{-3}$ , e 120 partículas  $m^{-3}$  nos pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Na amostragem do período de **seca B**, a concentração total de MPs foi de 90 partículas  $m^{-3}$ , 830 partículas  $m^{-3}$ , 820 partículas  $m^{-3}$ , e 40 partículas  $m^{-3}$  nos pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente.

Na amostragem do período de **cheia A**, a concentração total de MPs foi de 6,67 partículas  $m^{-3}$ , 730 partículas  $m^{-3}$ , 1530 partículas  $m^{-3}$ , e 40 partículas  $m^{-3}$  nos pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Na amostragem do período de **cheia B**, a concentração total de MPs foi de 30 partículas  $m^{-3}$ , 1075 partículas  $m^{-3}$ , 415 partículas  $m^{-3}$ , e 25 partículas  $m^{-3}$  nos pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente.

A concentração total e por categoria de MPs pode ser melhor visualizada no gráfico da Figura 4.25. Os fragmentos, as fibras e os filmes transparentes foram os tipos morfológicos predominantes em quase todos os pontos. Pela análise dos espectros de FTIR, essas categorias de MPs são compostas principalmente por PP e PE, que são os polímeros de maior consumo no Brasil e no mundo (ZAMORA et al., 2020).

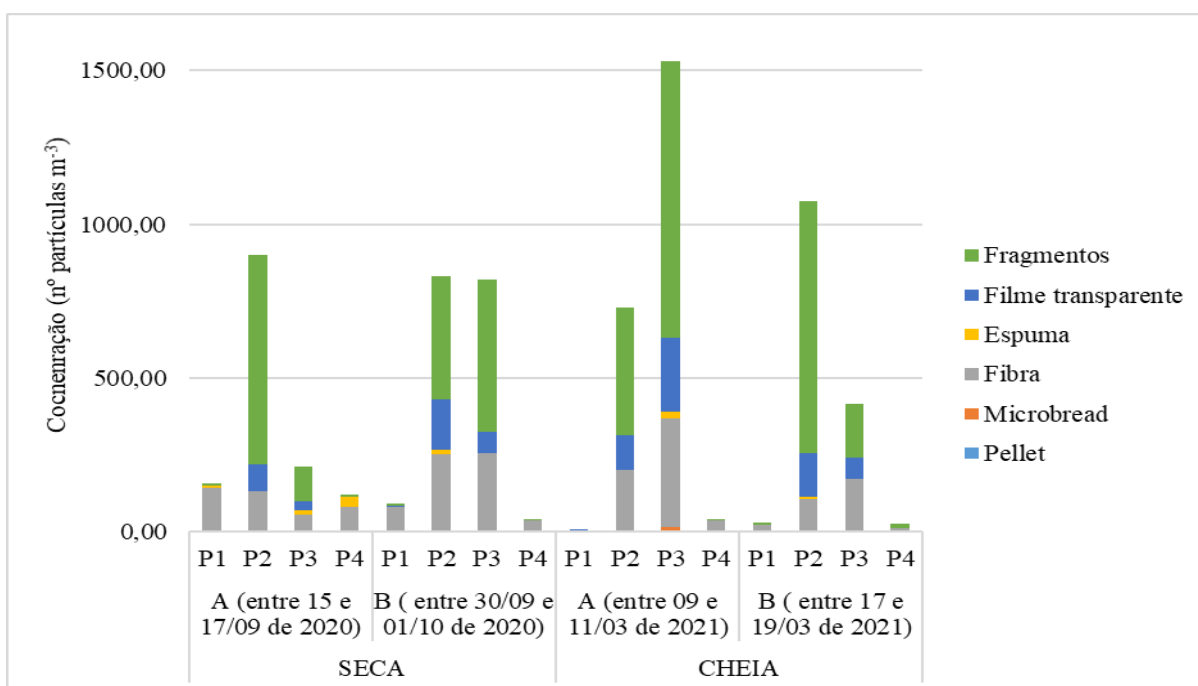


Figura 4.25 - Representação gráfica da concentração de microplásticos coletados nos diferentes pontos e períodos de coleta de acordo com as categorias.

O ponto P1 obteve pouca quantidade de MPs em todas as amostragens e as únicas categorias morfológicas identificadas foram fragmentos, espuma e, principalmente, fibras. Haviam poucos materiais plásticos nas margens do rio nesse ponto, ao contrário do que foi

observado nos demais locais de coleta. Nas proximidades do P1 também foi observada a presença de ocupações irregulares.

As categorias de MPs encontradas no P1 podem ser resultantes tanto da degradação de plásticos maiores (presentes ao redor do corpo d'água, por exemplo), quanto do lançamento direto das águas de lavagem de roupas no rio ou de ETEs a montante. Destaca-se que a ETE de Biritiba-Mirim está localizada antes de P1 e o seu corpo receptor é o rio Tietê. Nela, é feito o tratamento biológico do esgoto, através de lagoas aeróbicas e de decantação (SABESP, 2019). Em geral, as ETEs comuns não são capazes de remover completamente os MPs, à vista disso, seus efluentes são uma importante fonte desses contaminantes para o meio aquático (IYARE; OUKI; BOND, 2020).

Entre 2019 e 2020, a Fundação SOS Mata Atlântica realizou o monitoramento do Índice de Qualidade de Água (IQA) no rio Tietê, desde sua nascente em Salesópolis até a jusante da eclusa do reservatório de Barra Bonita (FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, 2021). O IQA é obtido pela combinação de diferentes parâmetros químicos, físicos e biológicos da água, como temperatura, turbidez, oxigênio dissolvido, fósforo e nitrogênio totais, coliformes termotolerantes, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), entre outros (MENEZES et al., 2009). Com base nesse índice, a qualidade da água próxima aos pontos P1, P2, P3 e P4 foi classificada como boa, ruim, ruim e regular, respectivamente, em uma escala que varia de ótima a péssima.

O ponto P2 apresentou elevadas concentrações de MPs (entre 730 a 1075 partículas  $m^{-3}$ ). Ele está situado em um trecho altamente degradado na região metropolitana de São Paulo. Nesse local, o rio Tietê já passou pela região mais crítica de poluição, onde recebeu grande carga de resíduos sólidos e lançamentos de efluentes domésticos e industriais (URBANSKI et al., 2020). Consequentemente, o odor do rio é forte e materiais dos mais diversos tipos podem ser observados na superfície da água (plásticos, materiais orgânicos, troncos, entre outros). As principais categorias encontradas no P2 foram fragmentos, seguido por fibras e filmes transparentes. O *pellet* encontrado nesse ponto pode estar associado a efluentes industriais ou perdas acidentais durante o transporte.

O P3 também obteve altas concentrações de MPs, de origem primária e secundária, sendo que a maioria das partículas encontradas estavam na faixa de tamanho entre 0,106 a 0,35 mm. As principais categorias morfológicas observadas foram fragmentos e fibras e este foi o único ponto que apresentou *microreads*. O P3 obteve o maior registro de concentração de MPs desse estudo, cerca de 1530 partículas  $m^{-3}$  na amostragem de cheias A. Nesse local, a área urbana no entorno do rio possui maior densidade populacional quando

comparada com os demais pontos de coleta (IBGE, 2011), e a mata ciliar se encontra mais degradada, conforme pode ser observado na Figura 5.2 deste capítulo. É certo que tais fatores são determinantes para as altas concentrações de MPs relatadas.

Cera et al. (2020) afirmam que a proximidade de corpos d'água com áreas urbanas está positivamente relacionada a maiores concentrações de MPs, e, quanto maior a densidade populacional, maiores as concentrações encontradas (KATAOKA et al., 2019; WANG et al., 2019).

Por fim, o P4 foi um dos pontos de menor concentração de MPs. As principais categorias morfológicas encontradas foram fibras, seguido por fragmentos e espumas. Nesse local, foi observada altas quantidades de materiais plásticos nas margens do rio, o que pode ser uma relevante fonte de MPs secundários. Embora as águas do Tietê no P4 possuam qualidade regular, a pesca artesanal é uma atividade importante para os moradores dessa região, que consomem e comercializam diversas espécies de peixes. As partículas do tipo espuma observadas, podem estar relacionadas com o descarte inadequado de caixas térmicas e outros objetos de isopor utilizados para a conservação do pescado, por exemplo (CASTRO et al., 2008).

Todas as campanhas de amostragem desse estudo foram realizadas durante o período de pandemia de Covid-19 (entre 15/09/2020 a 19/03/2021). De acordo com relatório realizado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), durante o isolamento social imposto pela pandemia, houve uma estimativa de crescimento na coleta dos resíduos sólidos.

No município de São Paulo, por exemplo, a geração de resíduos recicláveis como papelão e plásticos aumentou 36% em junho de 2020 quando comparado ao mesmo período do ano anterior. Este cenário é resultado do novo perfil de consumo, em que grande parte das compras passaram a ser feitas de forma *online* e os produtos, armazenados em embalagens descartáveis, são entregues em domicílio (HONORATO, 2020). No entanto, o fechamento das centrais de triagem e reciclagem durante a pandemia impediu que todo esse novo material gerado fosse reciclado. Além disso, em regiões de baixa renda, principalmente em favelas, a coleta de lixo é menos frequente, contribuindo para que os resíduos gerados sejam descartados diretamente no solo e em corpos d'água (SÃO PAULO, 2020). Mediante isso, é possível que durante a pandemia esteja havendo um incremento na geração de MPs do tipo espuma e filmes.

De maneira geral, a abundância dos MPs diminui conforme se distancia de suas fontes e sua distribuição não é uniforme vertical ou horizontalmente na coluna d'água, pois depende

do tamanho, da densidade, do potencial em acumular matéria orgânica, da formação de biofilmes e das correntes de água predominantes no corpo d'água (RIOS MENDOZA; BALCER, 2019).

Na Tabela 4.15 estão apresentadas as concentrações de MPs relatadas em águas superficiais de alguns sistemas de água doce. As diferentes metodologias empregadas impossibilitam uma comparação adequada de resultados. Contudo, as concentrações obtidas nos estudos de Dris et al. (2015) e de Estshbanati e Fahrenfeld (2016), por meio de malhas abertura parecidas com a utilizada no presente estudo, permitem concluir que as abundâncias de MPs encontradas no rio Tietê são elevadas, sobretudo nos pontos P2 e P3.

Tabela 4.15 – Concentração média de microplásticos em sistemas de água doce de diversas regiões do mundo.

Localização	Equipamento de Amostragem	Malha de filtragem ( $\mu\text{m}$ )	Concentração (partículas $\text{m}^{-3}$ )	Método de identificação	Referências
Rio Tietê, Brasil	Balde de alumínio de 10 L e filtragem em esquema de peneiras	106	6,67 a 1530	Inspeção visual e espectrometria FTIR	Presente estudo
Lago Guaíba, Brasil	Rede manta	60	11,9 a 61,2	Inspeção visual e espectrometria FTIR	Bertoldi et al. (2021)
Rio Sena e Marne, França	Rede de plâncton	80	4 a 108	Inspeção visual e espectrometria FTIR	Dris et al. (2015)
Rio Raritan, EUA	Rede de plâncton	153	24 a 71,7	Inspeção visual	<u>Estshbanati; Fahrenfeld</u> (2016)
Canal North Shore, EUA	Rede de Nêuston	333	1,94 a 17,93	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Mccormick et al. (2014)
Lagos Bolsena e Chiusi, Itália	Rede manta	300	0,82 a 4,42 (Bolsena); 2,68 a 3,36 (Chiusi)	Inspeção visual e confirmação por MEV	Fischer et al. (2016)
Lagos Dongting e Hong, China	Bombeamento	50	900 a 2800 (Dongting); 1250 a 4650 (Hong)	Espectrometria Raman	Wang et al. (2018b)
Lagos e rios em Wuhan, China	Bombeamento	50	1660 a 8925	Inspeção visual e espectrometria FTIR	Wang et al. (2017)
Rio Han e afluentes, Coréia do Sul	Rede manta	300 e 333	0 a 72,3	Inspeção visual e espectrometria FTIR	Park et al.(2020)
Rio Ofanto, Itália	Redes de Plâncton	333	0,5 a 18	Inspeção visual e Py – GC/MS	Campanale et al. (2020)
Rio <i>Saint Lawrence</i> , América do Norte	Garrafas plásticas de 4 L e filtragem em malha	100	110 a 140*	Coloração com vermelho do Nilo e microscopia fluorescente	Crew; Gregory – Eaves; Ricciardi (2020)

\*concentração estava em partículas  $\text{L}^{-1}$  e foram convertidas para partículas  $\text{m}^{-3}$  para facilitar a comparação.

Concentrações muito maiores já foram encontradas em outros sistemas de água doce pelo mundo. Nesses casos, as malhas de amostragem utilizadas foram menores do que a malha adotada aqui. Por exemplo, Di e Wang (2018), encontraram abundâncias entre 1597 a 12.611 partículas  $\text{m}^{-3}$  no reservatório *Three Gorges* da China, através de amostragens com malha de 48  $\mu\text{m}$ . Lahens et al. (2018) relataram concentrações de até 519.000 partículas  $\text{m}^{-3}$

no rio Saigon (Vietnã), ao utilizar malhas de 2,7  $\mu\text{m}$  (cerca de 40 vezes menor do que a malha do presente trabalho).

Além do tamanho de malha, a definição de MPs é um outro aspecto relevante na comparação de resultados, visto que existe muita divergência entre os diversos manuscritos já publicados. No estudo de Sanchez et al. (2014), todas as partículas de plástico inferiores a 5 mm foram consideradas MPs. Em divergência, Hartmann et al. (2019) sugere que os MPs sejam definidos como partículas de tamanho inferior a 1 mm. À vista disso, é essencial que as metodologias de análise de MPs em águas superficiais sejam padronizadas, pois permitirá que os resultados sejam mais consistentes, reproduzíveis e que possam ser comparados adequadamente.

Análises da abundância de MPs, bem como investigações sobre a dinâmica e os efeitos dessas partículas para a biota são essenciais para o desenvolvimento de padrões de lançamento e de qualidade de água. No Brasil, existem poucos estudos acerca da ocorrência de MPs em sistemas de água doce e considerando os potenciais riscos desses contaminantes, é urgente que eles sejam regulamentados.

#### 4.5. Conclusão

Embora o método de amostragem adotado não esteja entre os mais utilizados na literatura, ele se mostrou uma boa opção para amostragens de águas com elevada carga de matéria orgânica. Ao contrário das redes de Neuston e de plâncton, as peneiras não costumam colmatar com o volume de água filtrado e o processo de amostragem e limpeza das amostras são mais simples, demandando menor tempo.

A amostragem preliminar realizada nesse trabalho foi essencial para a definição do método mais adequado de coleta e para ganho de experiência nos processos de categorização e identificação visual de MPs.

Os resultados desse estudo mostraram a ocorrência de MPs no rio Tietê em quatro pontos com características distintas de uso e ocupação localizados entre os municípios de Biritiba-Mirim e Anhembi (SP). Comparando os resultados com estudos que empregaram metodologias parecidas em sistemas de água doce, a abundância de MPs no Tietê é considerada elevada.

A amostragem em locais de características diferentes foi importante para compreender a influência de aspectos como densidade populacional e uso do solo na abundância de MPs em águas superficiais.

As altas concentrações de fragmentos e filmes relatadas, refletem o mau gerenciamento de resíduos sólidos no entorno do rio Tietê. A ocorrência de fibras e *microbeads* reforça a ineficiência dos sistemas de tratamento convencionais de esgotos na remoção de MPs, também sugere a presença de efluentes domésticos *in natura* no referido corpo d'água. Essas duas últimas categorias são MPs de origem primária, mais comumente relacionadas aos efluentes domésticos.

O PE e o PP foram os polímeros mais abundantes na composição das partículas analisadas por FTIR-ATR, sobretudo nas categorias morfológicas do tipo fragmentos, filmes transparentes e fibras. Espectros obtidos para três fragmentos (branco e preto) apresentaram bandas características tanto de PP quanto de PE, indicando possível mistura desses polímeros durante processos de reciclagem.

Em todos os pontos de amostragem, a maioria das partículas foram encontradas na menor faixa de tamanho (entre 0,106 e 0,35 mm). Para a obtenção de amostras mais representativas em estudos futuros, recomenda-se o uso de malhas inferiores, visto que a abundância de partículas aumenta com a redução do tamanho da malha.

Recomenda-se também que sejam realizados estudos sobre os efeitos de MPs em espécies de diferentes níveis tróficos do rio Tietê, buscando compreender os impactos de tais contaminantes para a biota desse corpo d'água.

Espera-se que os resultados aqui apresentados ajudem a elucidar o atual cenário da contaminação por MPs no Brasil e que as elevadas concentrações encontradas sirvam de alerta e promovam a conscientização por parte da população com relação ao manejo de resíduos.

## Referências

AIZENSHTEIN, E. M. Production and use of chemical fibers in 2010. **Fibre Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 395–405, 2012.

ALIMI, O. S. et al. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments : Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 1704-1724, 2018.

AMATO-LOURENÇO, L. F. et al. An emerging class of air pollutants: Potential effects of microplastics to respiratory human health? **Science of the Total Environment**, v. 749, art. 141676, 2020.

ANAGNOSTI, L. et al. Worldwide actions against plastic pollution from microbeads and microplastics in cosmetics focusing on European policies. Has the issue been handled effectively? **Marine Pollution Bulletin**, v. 162, art. 111883, 2021.

ANTUNES, J. C. et al. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 62–69, 2013.

AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, v. 128, p. 2–11, 2017.

BAPTISTA NETO, J. A. et al. Microplastics and attached microorganisms in sediments of the Vitória bay estuarine system in SE Brazil. **Ocean and Coastal Management**, v. 169, p. 247–253, 2019.

BAYAR, S. Programas de despoluição dos corpos hídricos da região metropolitana de São Paulo. In: Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente – ENGEMA, 20., 2018, São Paulo. **Anais...** São Paulo: FIA; FEA/USP, 2018. 16 p.

BERTOLDI, C. et al. First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 759, art. 143503, 2021.

BUCCI, K.; TULIO, M.; ROCHMAN, C. M. What is known and unknown about the effects of plastic pollution : A meta-analysis and systematic review. **Ecological Applications**, v. 30, n. 2, p. 1–16, 2020.

CABLE, R. N. et al. Distribution and Modeled Transport of Plastic Pollution in the Great Lakes, the World's Largest Freshwater Resource. **Frontiers in Environmental Science**, 2017. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2017.00045>>

CAMPANALE, C. et al. Microplastics and their possible sources: The example of Ofanto river in southeast Italy. **Environmental Pollution**, v. 258, art. 113284, 2020.

CARNEY ALMROTH, B. M. et al. Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 2, p. 1191–1199, 2018.

CASTRO, P. M. G. DE et al. **Mapeamento da pesca artesanal ao longo do médio e baixo Rio Tietê (São Paulo, Brasil)**. São Paulo: Instituto de Pesca, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, 2008. 36 p. (Série Relatórios Técnicos, n. 33).

CASTRO, R. O.; SILVA, M. L. DA; ARAÚJO, F. V. DE. Review on microplastic studies in Brazilian aquatic ecosystems. **Ocean and Coastal Management**, v. 165, p. 385–400, 2018.

CERA, A.; CESARINI, G.; SCALICI, M. Microplastics in freshwater: What is the news from the world? **Diversity**, v. 12, n. 7, art. 276, 2020.

CHEN, Y. et al. Single-use plastics : Production, usage, disposal, and adverse impacts. **Science of the Total Environment**, v. 752, art. 141772, 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo**. São Paulo, 2014. (Série Relatórios).

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP.



**Anexo I: Plano de Metas, Biritiba-Mirim -Abastecimento público e esgotamento sanitário.** São Paulo, 2019. Disponível em: <[http://www.biritibamirim.sp.gov.br/site/anexos/sabesp/ANEXOS\\_Contrato\\_BIRITIBA\\_MIRIM.pdf](http://www.biritibamirim.sp.gov.br/site/anexos/sabesp/ANEXOS_Contrato_BIRITIBA_MIRIM.pdf)> Acesso em 03/jan/2022.

CONTI, I. et al. Legislation to limit the environmental plastic and microplastic pollution and their influence on human exposure ☆. **Environmental Pollution**, v. 288, art. 117708, 2021.

COWGER, W. et al. Reporting Guidelines to Increase the Reproducibility and Comparability of Research on Microplastics. **Applied Spectroscopy**, v. 74, n. 9, p. 1066–1077, 2020.

CREW, A.; GREGORY-EAVES, I.; RICCIARDI, A. Distribution, abundance, and diversity of microplastics in the upper St. Lawrence River. **Environmental Pollution**, v. 260, art. 113994, 2020.

D'AMBRIÈRES, W. Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes. **Field Actions Science Reports**, p. 12-21, 2019. Special Issue 19: Reinventing Plastics.

DESFORGES, J. P. W. et al. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, n. 1–2, p. 94–99, 2014.

DI, M.; WANG, J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. **Science of the Total Environment**, v. 616-617, p. 1620-1627, 2018.

DRIS, R. et al. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. **Environmental Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 592–599, 2015.

EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R. C.; ALDRIDGE, D. C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water Research**, v. 75, p. 63–82, 2015.

ESTAHBANATI, S.; FAHRENFELD, N. L. Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. **Chemosphere**, v. 162, p. 277–284, 2016.

FAHRENFELD, N. L. et al. Source tracking microplastics in the freshwater environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 248–254, 2019.

FISCHER, E. K. et al. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments - A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). **Environmental Pollution**, v. 213, p. 648–657, 2016.

FRIAS, J. P. G. L.; ANTUNES, J. C.; SOBRAL, P. Local marine litter survey - A case study in Alcobaça municipality, Portugal. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 13, n. 2, p. 169-179, 2013.

FRIAS, J. P. G. L.; NASH, R. Microplastics : Finding a consensus on the definition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 138, p. 145–147, 2019.

FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA. **Observando o Tietê 2018**. Relatório. São Paulo, 2018.

FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA. **Observando o Tietê 2021**. Relatório. São Paulo, 2021.

GALVÃO, A. et al. Microplastics in wastewater: microfiber emissions from common household laundry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 21, p. 26643–26649, 2020.

GEROLIN, C. R. et al. Microplastics in sediments from Amazon rivers, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 749, art. 141604, 2020.

GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION - GESAMP. Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean. Nairobi, Quênia: United Nations Environment Programme (UNEP), 2019. 138 p. (Reports and Studies, n. 99).

GEYER, R. **Production, use, and fate of synthetic polymers**. Amsterdam: Elsevier, 2020.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production , use , and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017. doi: 10.1126/sciadv.1700782

GORMAN, D. et al. Predicting the Dispersal and Accumulation of Microplastic Pellets Within the Estuarine and Coastal Waters of South-Eastern Brazil Using Integrated Rainfall Data and Lagrangian Particle Tracking Models. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, p. 1–12, 2020. doi:10.3389/fenvs.2020.559405

HAHLADAKIS, J. N. et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179–199, 2018.

HARTMANN, N. B. et al. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 1039–1047, 2019.

HITCHCOCK, J. N. Storm events as key moments of microplastic contamination in aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 734, art. 139436, 2020.

HONORATO, L. Quarentena faz aumentar coleta de lixo. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 26 jun. 2020. Metropole. p. A-13.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: Challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2115–2126, 2009.

HORTON, A. A. et al. Science of the Total Environment Microplastics in freshwater and terrestrial environments : Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 127–141, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Censo Demográfico 2010** - Área territorial brasileira. Rio de Janeiro, 2011.

IVLEVA, N. P.; WIESHEU, A. C.; NIESSNER, R. Microplastic in Aquatic Ecosystems. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 7, p. 1720–1739, 2017.

IYARE, P. U.; OUKI, S. K.; BOND, T. Microplastics removal in wastewater treatment plants: A critical review. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 6, n. 10, p. 2664–2675, 2020.

IZAIRI, N. et al. Investigation of Environmental Pollution by Molecular Absorption Spectroscopy. In: International Scientific Conference BALWOIS, 4., 2010, Ohrid, Republic of Macedonia. **Water Observation and Information System for Decision Support...** Ohrid, Republic of Macedonia: Ministry of Environment and Physical Planning of Republic of Macedonia, 2010.

JIANG, J. Q. Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. **Sustainable Production and Consumption**, v. 13, p. 16–23, 2018.

JORGE, J. Rios e Saúde na Cidade de São Paulo - 1890-1940. **História e Perspectivas**, n. 47, p. 103–124, 2012.

JUNG, M. R. et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 704–716, 2018.

KATAOKA, T. et al. Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 958-965, 2019.

KOELMANS, A. A. et al. Microplastics in freshwaters and drinking water : Critical review and assessment of data quality. **Water Research**, v. 155, p. 410–422, 2019.

KUMAR, R. et al. Abundance , interaction , ingestion , ecological concerns , and mitigation policies of microplastic pollution in riverine ecosystem : A review. **Science of the Total Environment**, v. 782, art. 146695, 2021.

KUTRALAM-MUNIASAMY, G. et al. Review of current trends, advances and analytical challenges for microplastics contamination in Latin America. **Environmental Pollution**, v. 267, art. 115463, 2020.

LAHENS, L. et al. Macroplastic and microplastic contamination assessment of a tropical river (Saigon River, Vietnam) transversed by a developing megacity. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 661–671, 2018.

LEE, J.; CHAE, K. J. A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, art. 124049, 2021.

LI, C.; BUSQUETS, R.; CAMPOS, L. C. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 707, art. 135578, 2020.

LI, J.; LIU, H.; 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.

LI, Y.; ZHANG, H.; TANG, C. A review of possible pathways of marine microplastics transport in the ocean. **Anthropocene Coasts**, v. 3, n. 1, p. 6–13, 2020.

LIMA, F. P. et al. Plastic Ingestion by Commercial and Non-Commercial Fishes from a Neotropical River Basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, art. 29, 2021.

MASURA, J. et al. **Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment**: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. Silver Spring, MD: U.S. Department of Commerce, NOAA Marine Debris Division, 2015. 39 p. (Technical Memorandum NOS-OR&R, n. 48).

MCCORMICK, A. et al. Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 20, p. 11863–11871, 2014.

MECOZZI, M.; PIETROLETTI, M.; MONAKHOVA, Y. B. FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1–2, p. 155–161, 2016.

MENEZES, J. M. et al. Índice de Qualidade de Água: métodos e aplicabilidade. In: PRADO, R. B.; TURETTA, A. P. D.; ANDRADE, A. G. (Org.). *Manejo e Conservação do Solo e da Água no Contexto de Mudanças Ambientais*. Rio de Janeiro: Embrapa, 2010. p. 325-352. Disponível em: <[http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/livro\\_2010\\_manejo\\_cons\\_solo\\_agua.pdf](http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/livro_2010_manejo_cons_solo_agua.pdf)>.

MITRANO, D. M.; WOHLLEBEN, W. Microplastic regulation should be more precise to incentivize both innovation and environmental safety. **Nature Communications**, v. 11, art. 5324, 2020.

NAPPER, I. E.; THOMPSON, R. C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 39–45, 2016.

OLIVATTO, G. P. **Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara**. 2017. 155 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departament de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 157–162, 2019.

PARK, T.-J. et al. Occurrence of microplastics in the Han River and riverine fish in South Korea. **Science of the Total Environment**, v. 708, art. 134535, 2020.

PAULA, A.; CAMPOS, S. **A presença de metais e compostos químicos orgânicos nas águas superficiais e nos sedimentos do Rio Tietê**. 2012. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PEGADO, T. DE S. E. S. et al. First evidence of microplastic ingestion by fishes from the Amazon River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 814–821, 2018.

PLASTICS EUROPE. **EU plastics production and demand - first estimates for 2020**. Brussels, Belgium: Association of Plastics Manufactures, 2020. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en/newsroom/news/eu-plastics-production-and-demand-first-estimates-2020>>. Acesso em: 24 set. 2021.

RIBEIRO-BRASIL, D. R. G. et al. Contamination of stream fish by plastic waste in the Brazilian Amazon. **Environmental Pollution**, v. 266, art. 115241, 2020.

RIOS MENDOZA, L. M.; BALCER, M. Microplastics in freshwater environments: A review of quantification assessment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 402–408, 2019.

ROSAL, R. Morphological description of microplastic particles for environmental fate studies. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, art. 112716, 2021.

RUMMEL, C. D. et al. The Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 4, n. 7, p. 258-267, 2017.

SÃO PAULO (Estado). **Subsídios Técnicos para o Plano Estadual de Recursos Hídricos - 2020-2023**. Relatório Final. São Paulo, 2020.

SANCHEZ, W.; BENDER, C.; PORCHER, J. M. Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence. **Environmental Research**, v. 128, p. 98–100, 2014.

SCHERER, C. et al. Science of the Total Environment Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. **Science of the Total Environment**, v. 738, art. 139866, 2020.

SCHMIDT, N. et al. Progress in Oceanography Occurrence of microplastics in surface waters of the Gulf of Lion ( NW Mediterranean Sea ). **Progress in Oceanography**, v. 163, p. 214–220, 2018.

SHIM, W. J.; HONG, S. H.; EO, S. **Marine microplastics**: Abundance, distribution, and composition. Amsterdam: Elsevier, 2018.

SISTEMA INTEGRADO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS - SIBH.DAEE. **Produtos de Chuva**. São Paulo, 2022. Disponível em: < <http://sibh.dae.sp.gov.br/>> Acesso em: 10 jan. 2022.

SILVA, A. B. et al. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1017, p. 1–19, 2018.

SINGH, N. et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 115, p. 409–422, 2017.

SU, L. et al. Temporal and spatial variations of microplastics in roadside dust from rural and urban Victoria, Australia: Implications for diffuse pollution. **Chemosphere**, v. 252, art. 126567, 2020.

SZYMA, M.; OBOLEWSKI, K. Ecohydrology & Hydrobiology Microplastics as contaminants in freshwater environments: A multidisciplinary review. **Ecohydrology & Hydrobiology**, v. 20, n. 3, p. 333–345, 2020.

TABASUM, S. et al. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 969–996, 2019.

TRIEBSKORN, R. et al. Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 375–392, 2019.

TURKU, I. et al. Characterization of plastic blends made from mixed plastics waste of different sources. **Waste Management and Research**, v. 35, n. 2, p. 200–206, 2017.

URBANSKI, B. Q. et al. First record of plastic ingestion by an important commercial native fish (*Prochilodus lineatus*) in the middle tietê river basin, southeast Brazil. **Biota Neotropica**, v. 20, n. 3, p. 1–6, 2020.

VO, H. C.; PHAM, M. H. Ecotoxicological effects of microplastics on aquatic organisms: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 33, p. 44716–44725, 2021.

WANG, F. et al. Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 208–219, 2018.

WANG, J. et al. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. **Science of The Total Environment**, v. 691, p. 848-857, 2019.

WANG, T. et al. Interactions between microplastics and organic pollutants: Effects on toxicity, bioaccumulation, degradation, and transport. **Science of the Total Environment**, v. 748, art. 142427, 2020.

WANG, W. et al. Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China. **Science of The Total Environment**, v. 633, p. 539–545, 2018.

WANG, W. et al. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 1369–1374, 2017.

WEI, X. F. et al. Microplastics Originating from Polymer Blends: An Emerging Threat? **Environmental Science and Technology**, v. 55, n. 8, p. 4190–4193, 2021.

YAO, L. et al. Freshwater Microplastics Pollution: Detecting and Visualizing Emerging trends Based on Citespace II. **Chemosphere**, v. 245, n. 4, art. 125627, 2019.

YU, Y.; MO, W. Y.; LUUKKONEN, T. Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review. **Science of the Total Environment**, v. 797, art. 149140, 2021.

ZAMORA, A. M. et al. A maré alta de plástico e a ressaca no turismo. In: **Atlas do plástico 2020: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos**. Rio de Janeiro: Heinrich Böll Stiftung, 2020. p. 28–29.

ZARFL, C. Promising techniques and open challenges for microplastic identification and quantification in environmental matrices. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, n. 17, p. 3743–3756, 2019.

ZHANG, Q. et al. A Review of Microplastics in Table Salt, Drinking Water, and Air: Direct Human Exposure. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 7, p. 3740–3751, 2020.

ZHAO, S. et al. Limitations for Microplastic Quantification in the Ocean and Recommendations for Improvement and Standardization. In: ZENG, E. Y. (ed.). **Microplastic Contamination in Aquatic Environments: An Emerging Matter of Environmental Urgency**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 27-49.

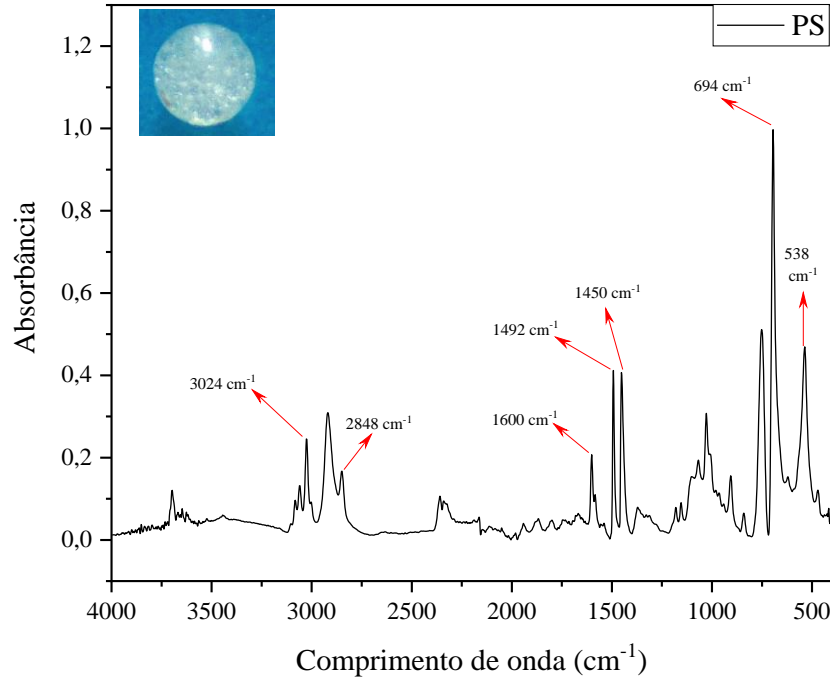
ZHAO, T. et al. Bibliometric Analysis of the Scientific Literature on Adolescent Idiopathic Scoliosis. **World Neurosurgery**, v. 151, e265–e277, 2021.

ZHOU, Q. et al. The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. **Geoderma**, v. 322, p. 201–208, 2018.

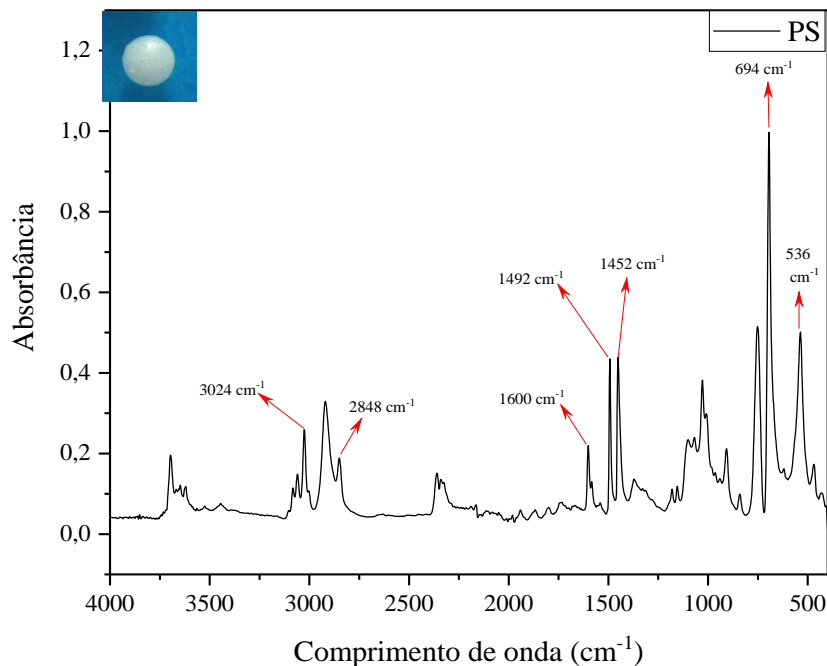
## APÊNDICES



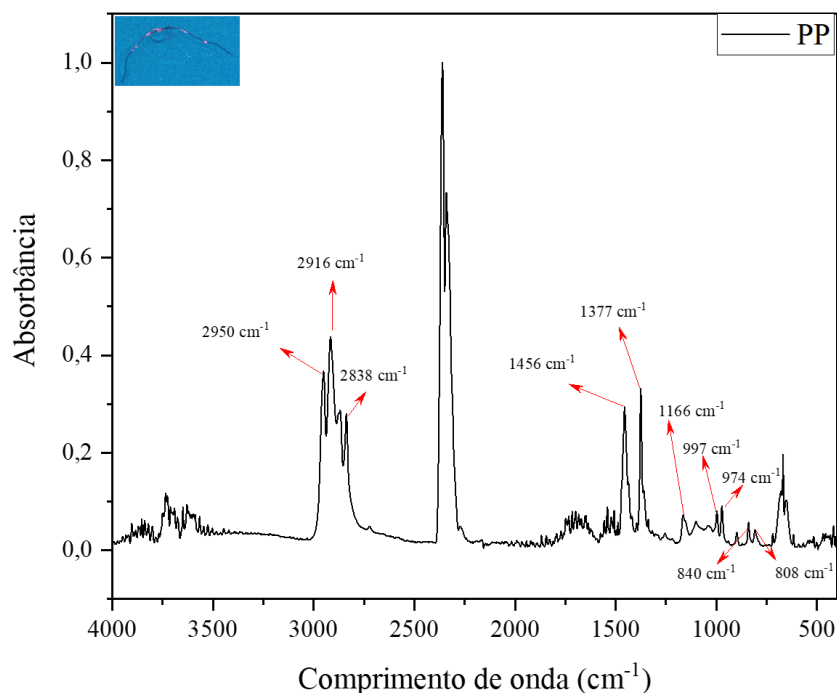
**Apêndice A** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo *microbread* por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



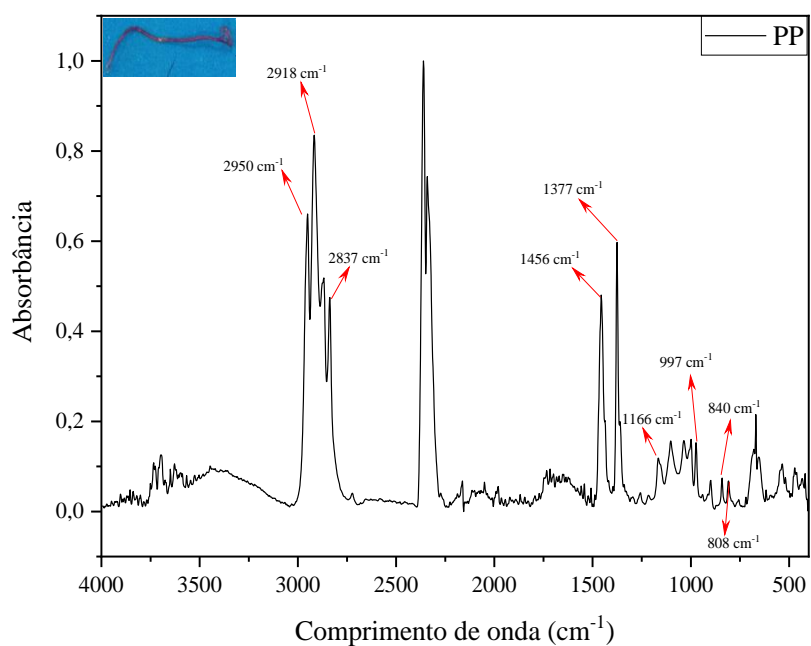
**Apêndice B** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo *microbread* por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



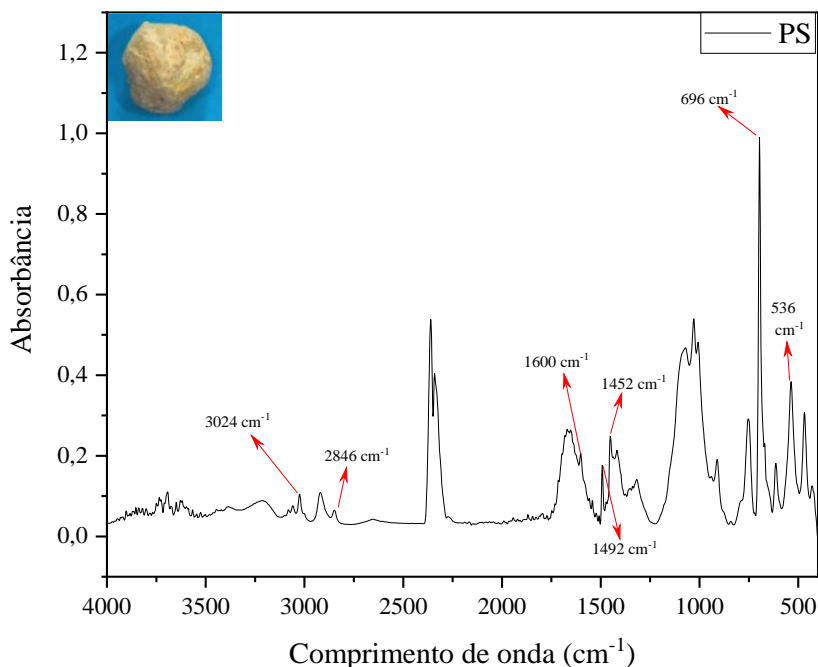
**Apêndice C** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fibra por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



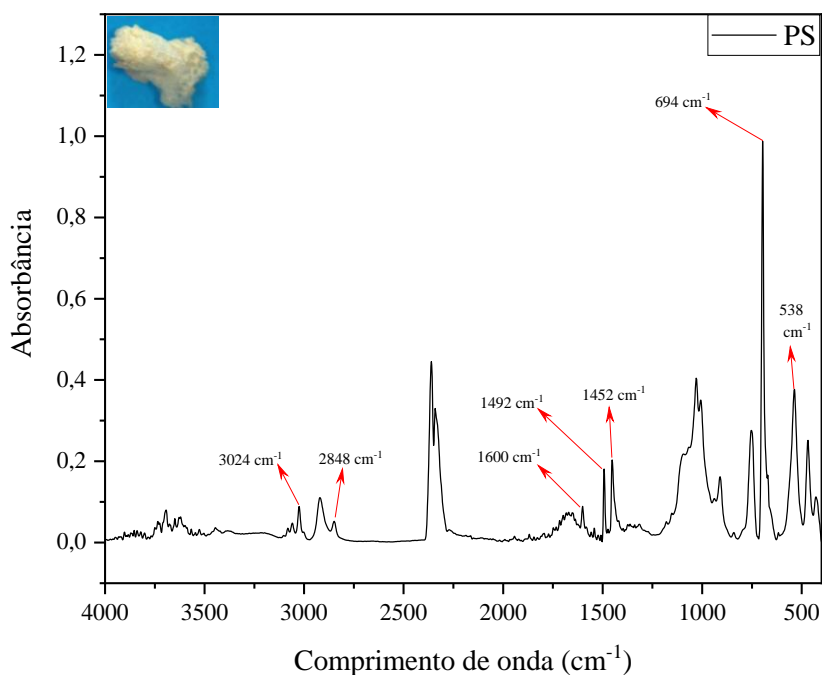
**Apêndice D** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fibra por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



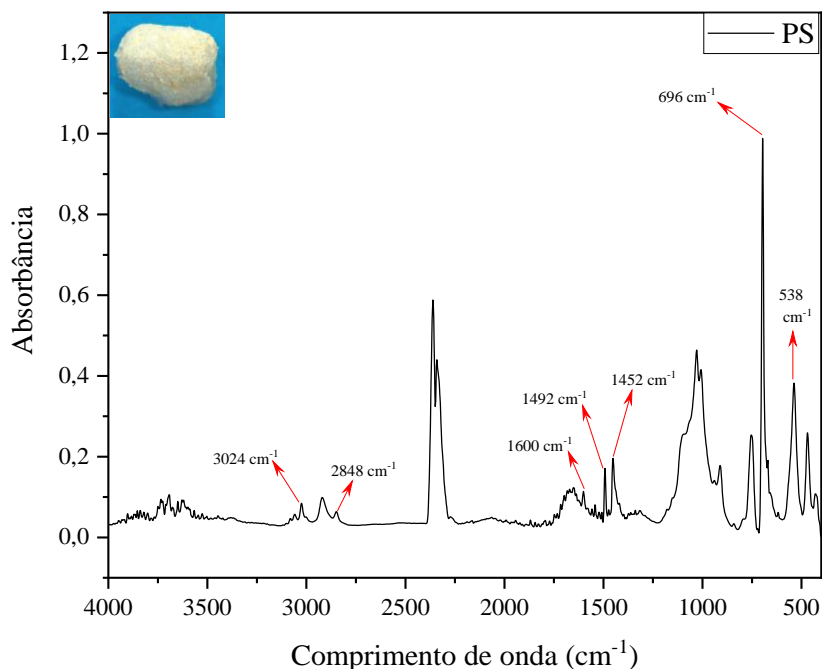
**Apêndice E** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo isopor por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



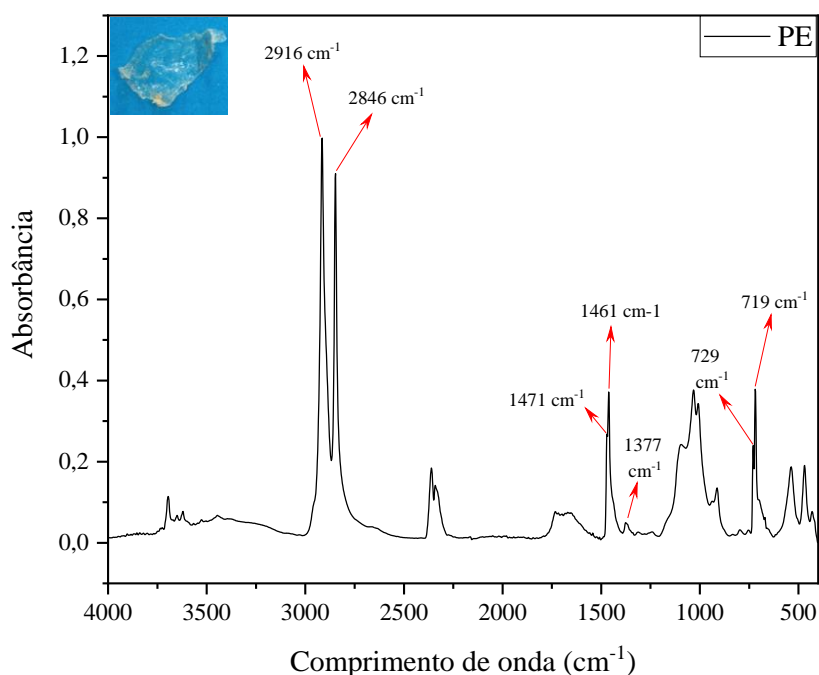
**Apêndice F** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo isopor por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



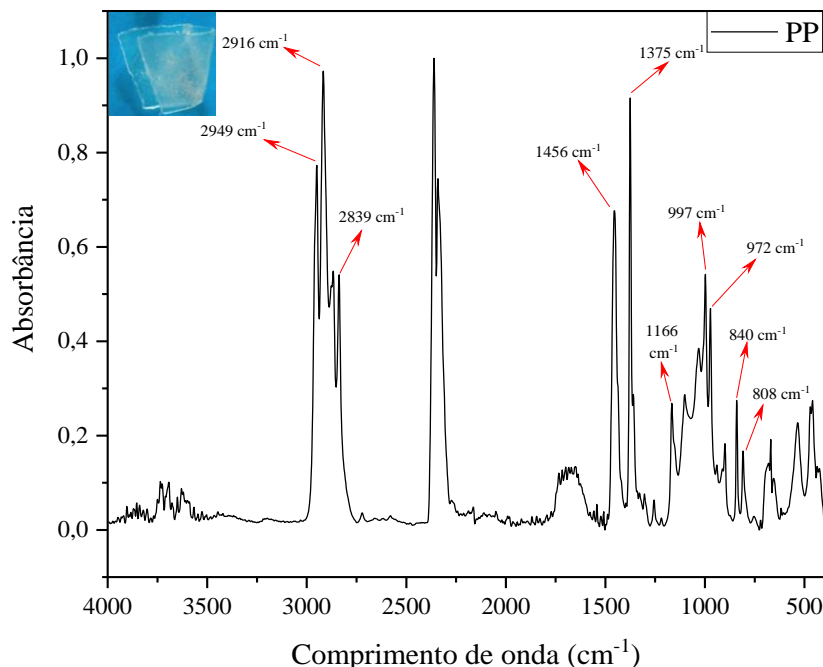
**Apêndice G** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo isopor por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PS. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



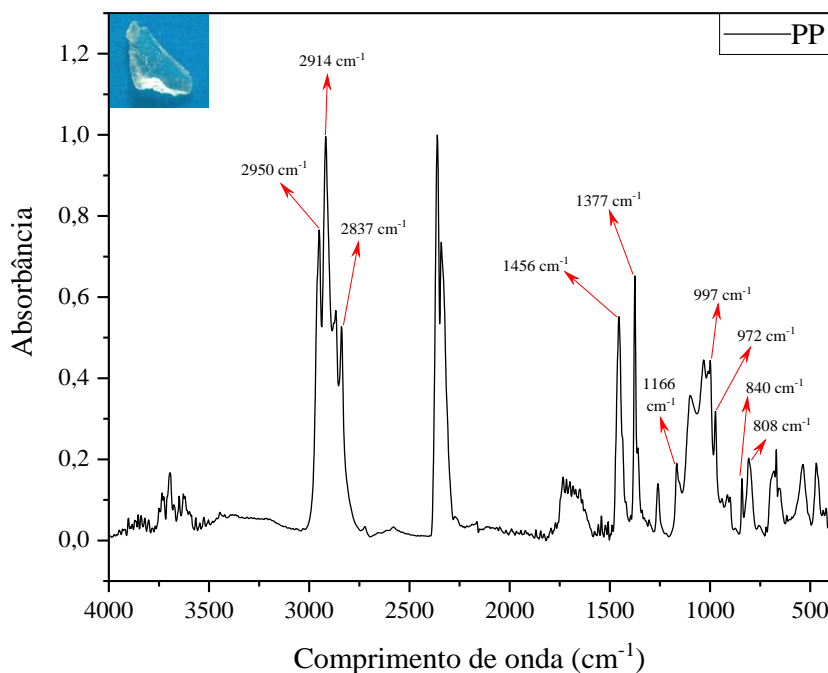
**Apêndice H**- Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo filme transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



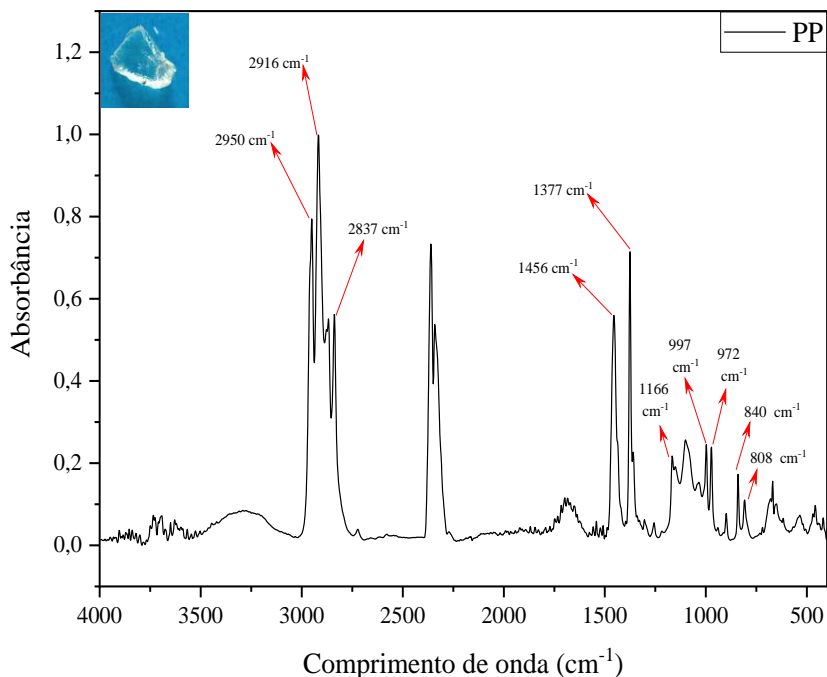
**Apêndice I** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo filme transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



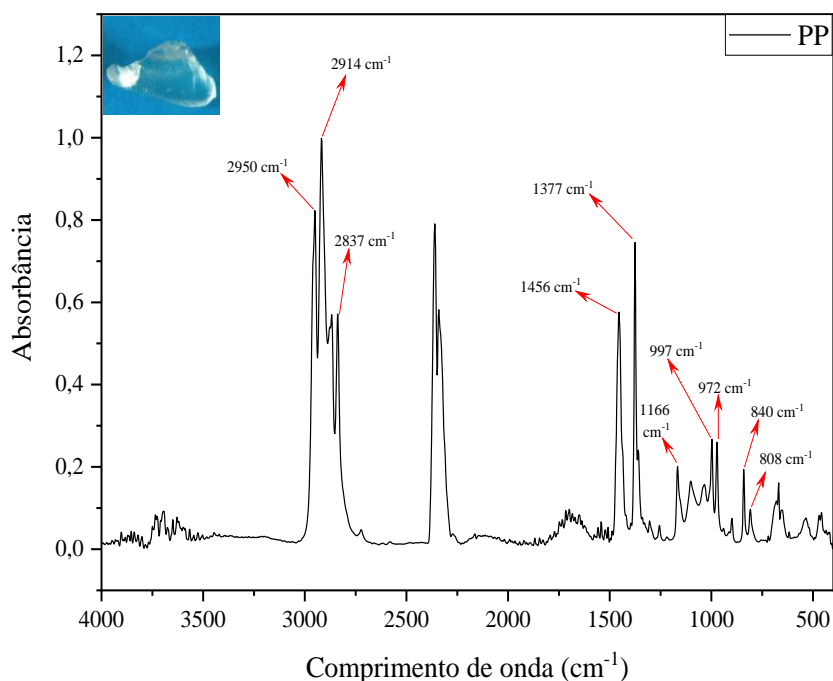
**Apêndice J** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



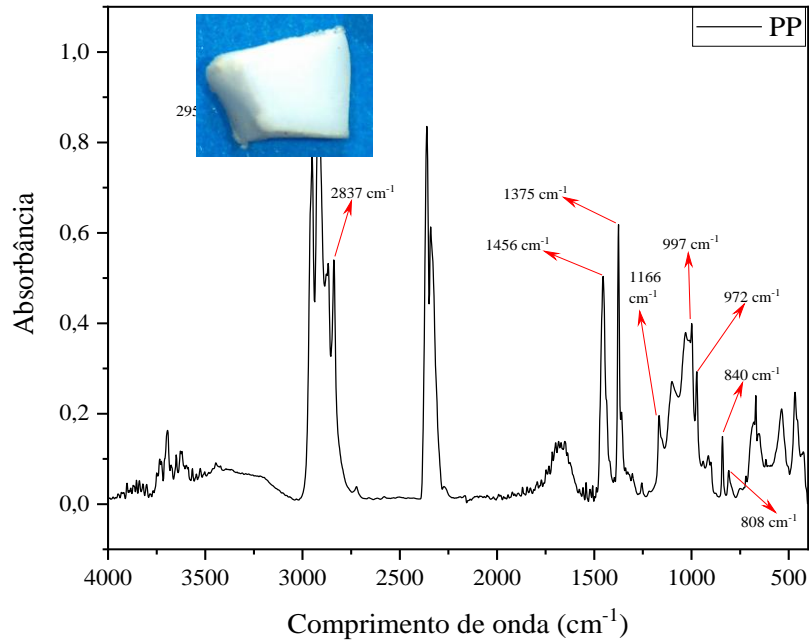
**Apêndice K** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



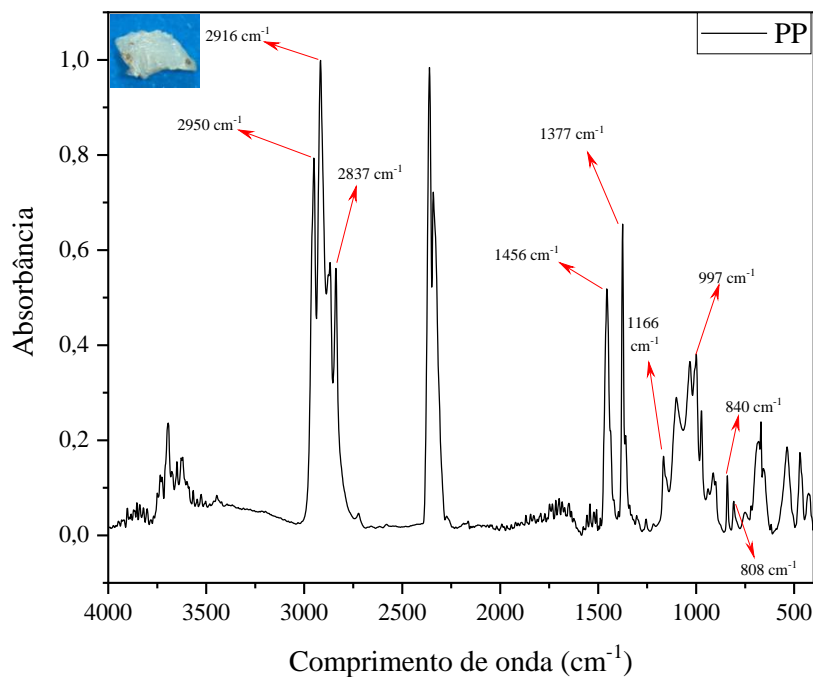
**Apêndice L** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento transparente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



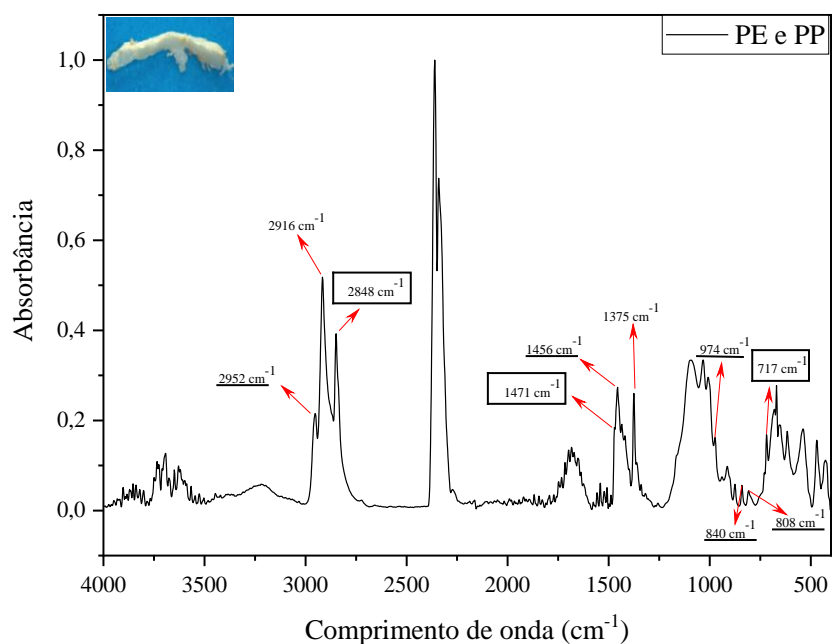
**Apêndice M** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento branco rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



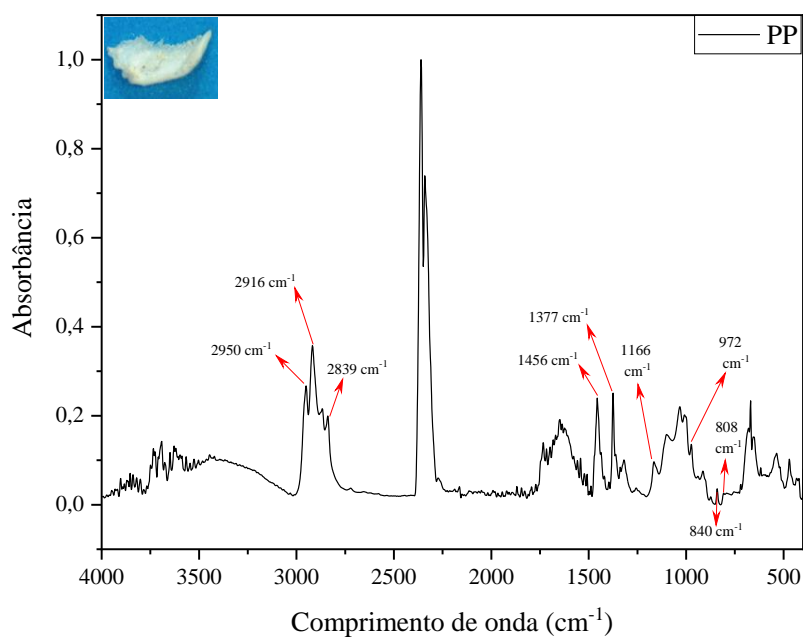
**Apêndice N** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento branco rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



**Apêndice O** - Espectro de absorvância de uma amostra do tipo fragmento branco maleável obtido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente a mistura dos polímeros PP e PE. Os comprimentos de onda destacados em caixas são característicos do PE, os comprimentos de onda sublinhados são característicos do PP e os comprimentos de onda sem marcação são característicos de ambos, PE e PP

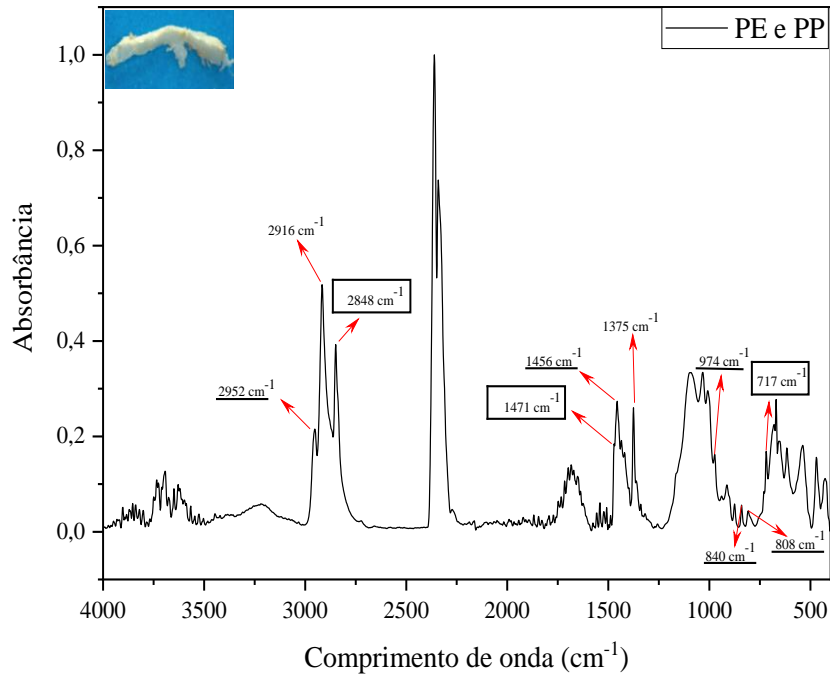


**Apêndice P** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento branco maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas

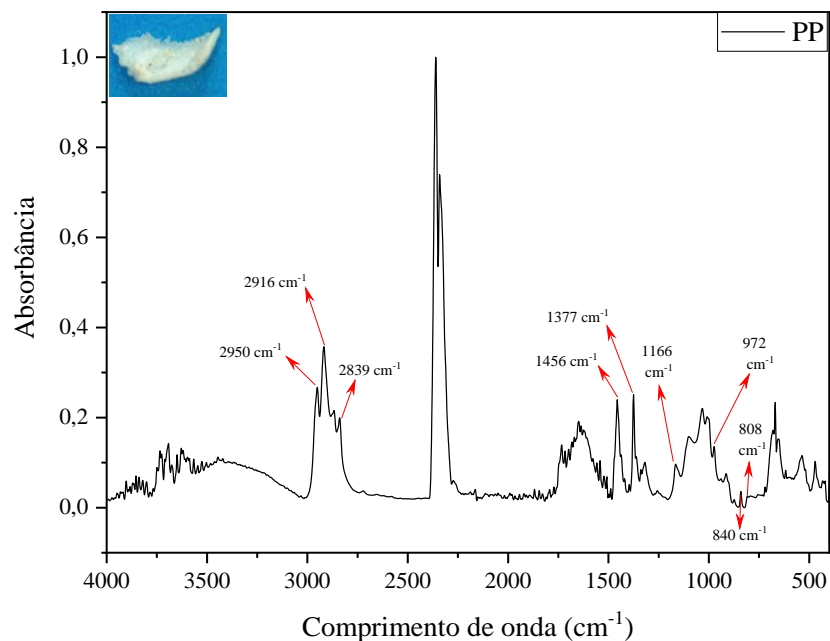




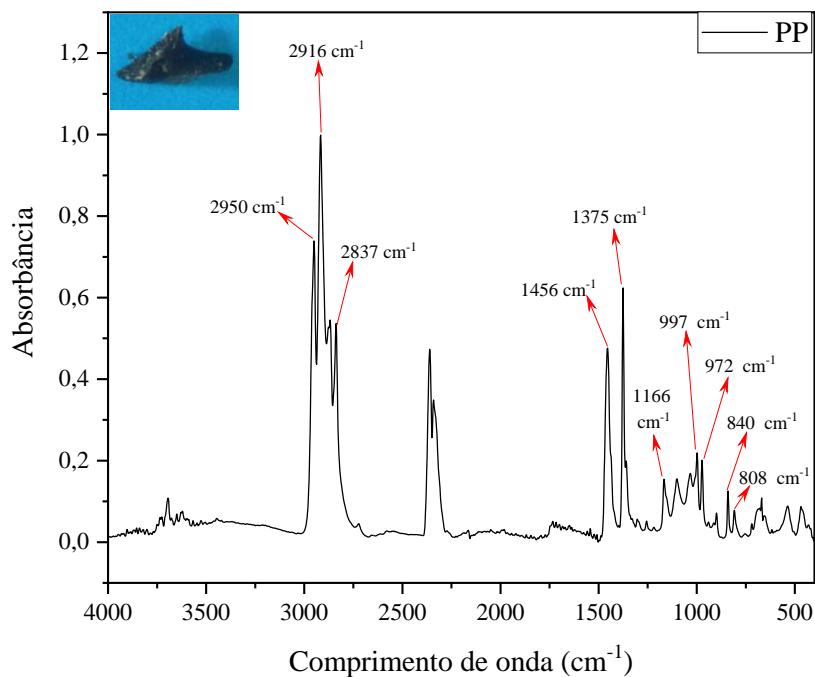
**Apêndice Q** - Espectro de absorvância de uma amostra do tipo fragmento branco maleável obtido por FTIR-ATR, referente a mistura dos polímeros PP e PE. Os comprimentos de onda destacados em caixas são característicos do PE, os comprimentos de onda sublinhados são característicos do PP e os comprimentos de onda sem marcação são característicos de ambos, PE e PP



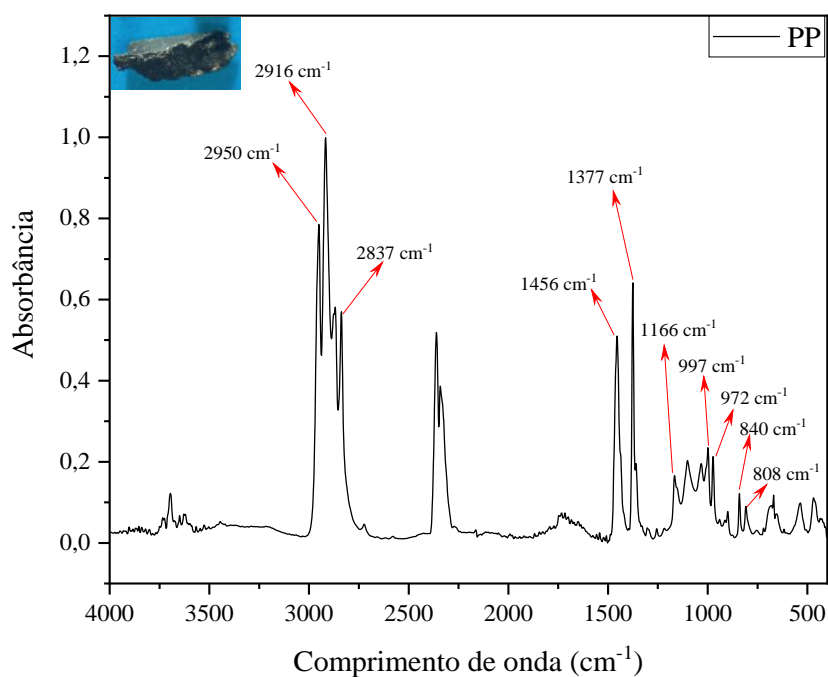
**Apêndice R** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento branco maleável por FTIR-ATR, referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



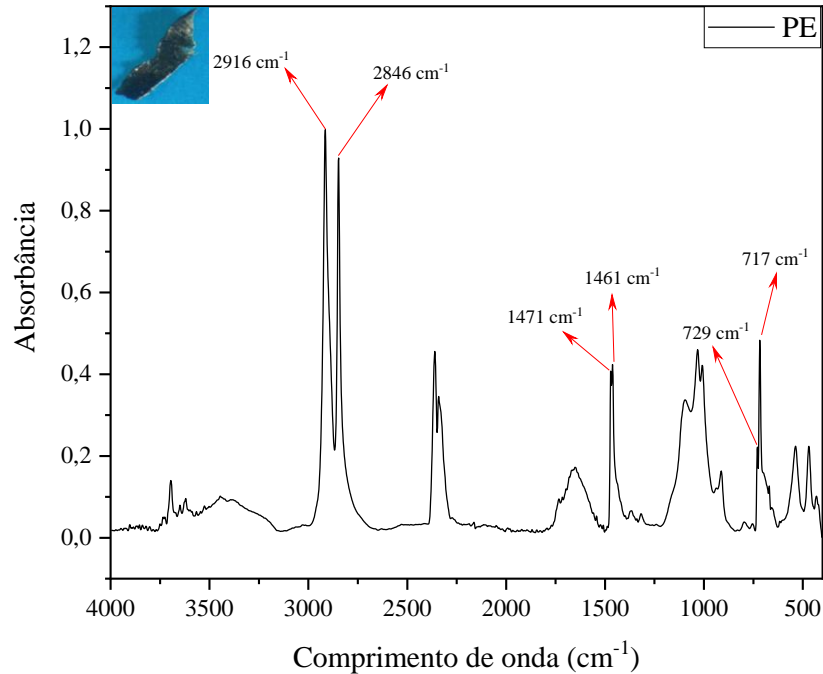
**Apêndice S** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento preto rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



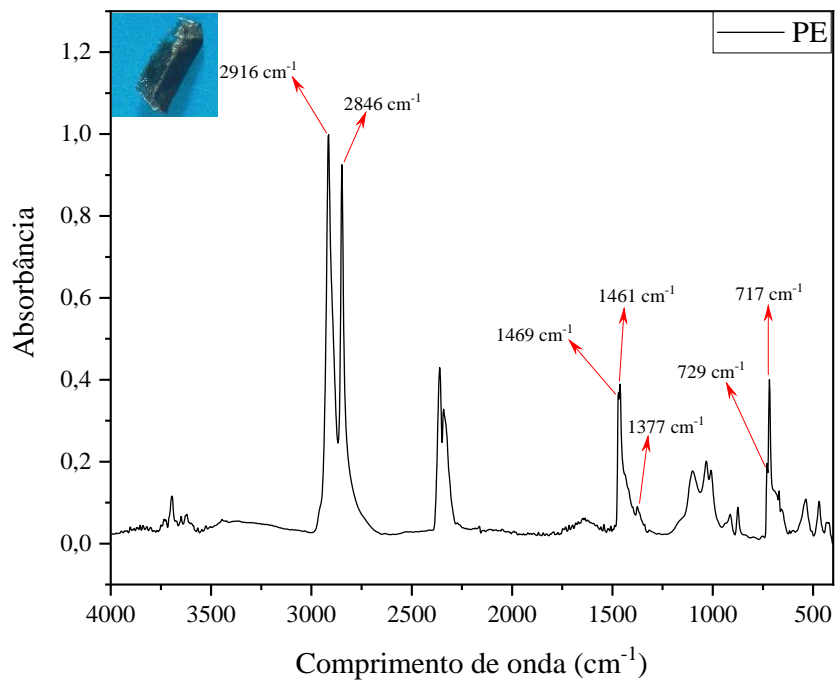
**Apêndice T** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento preto rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



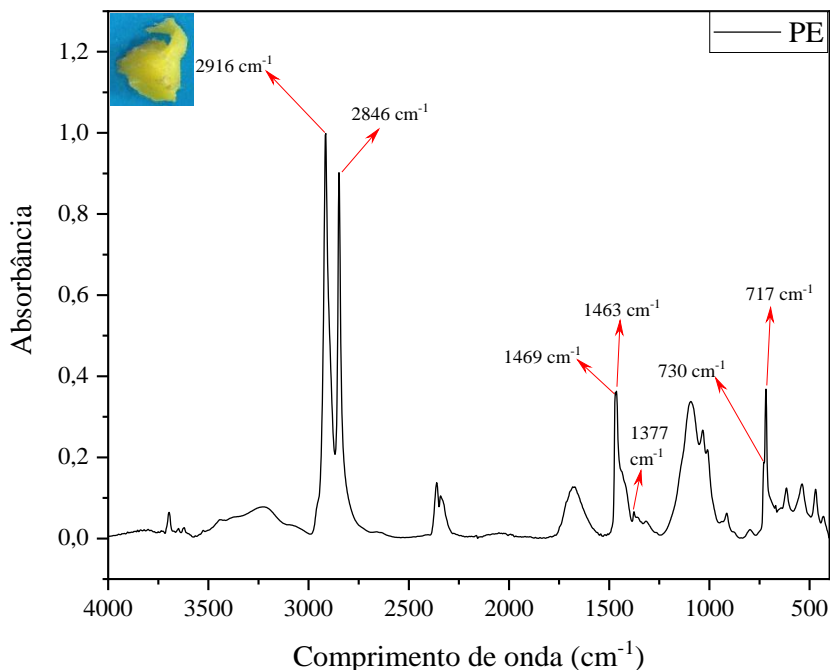
**Apêndice U** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento preto maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



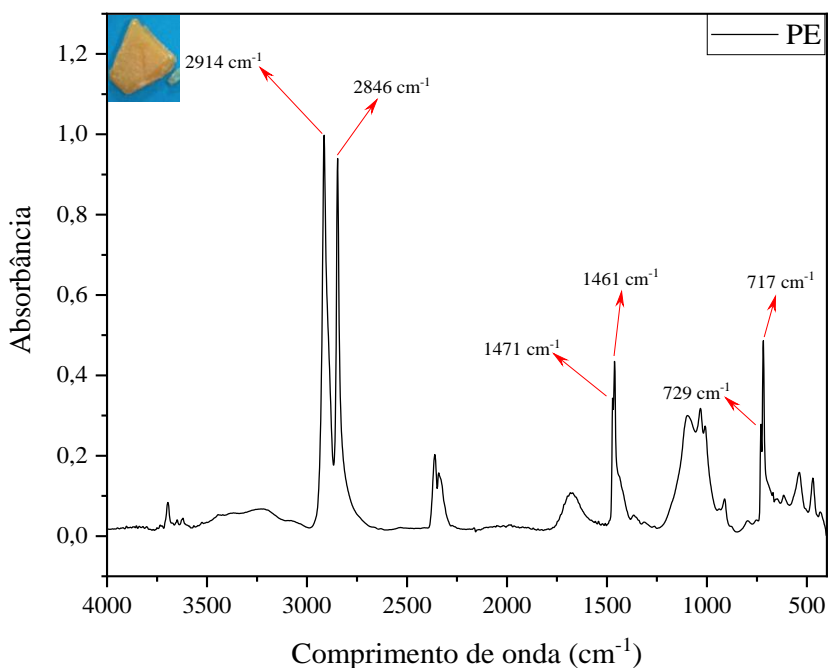
**Apêndice V** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento preto maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



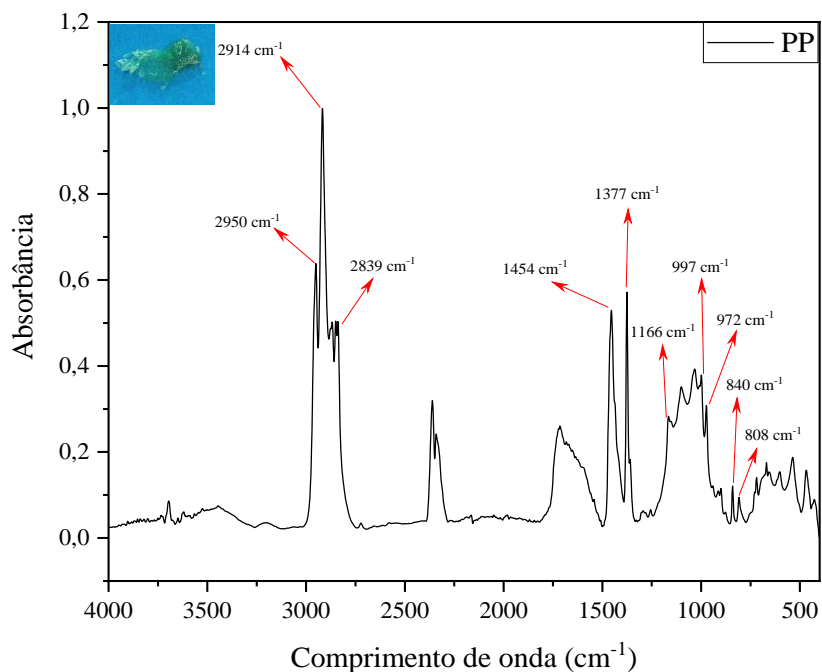
**Apêndice W** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento colorido rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



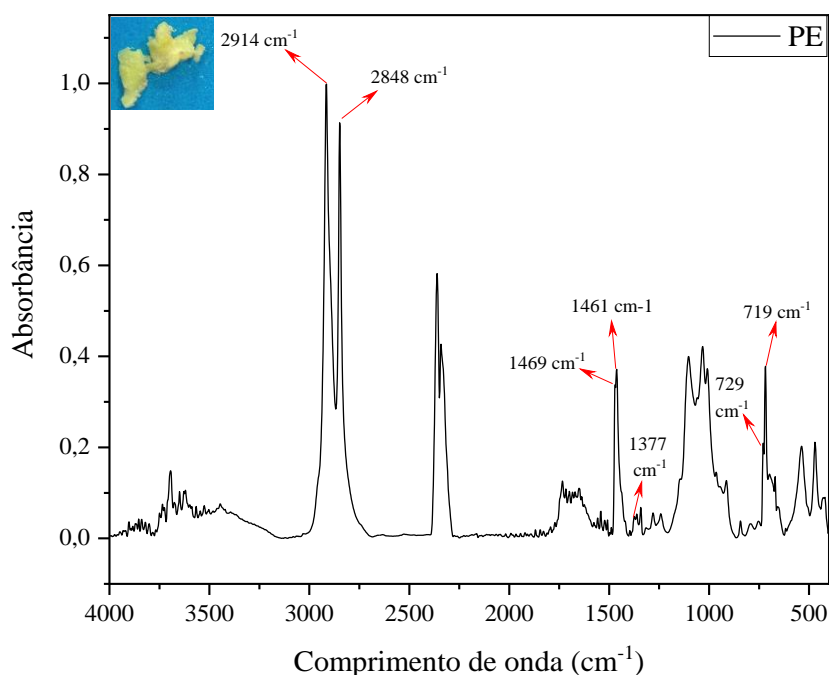
**Apêndice X** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento colorido rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



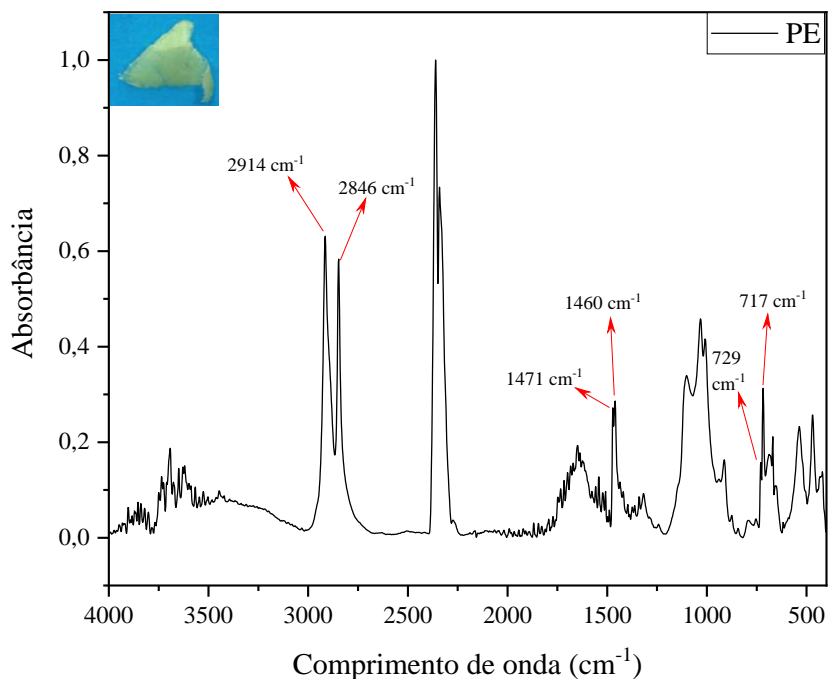
**Apêndice Y** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento colorido rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



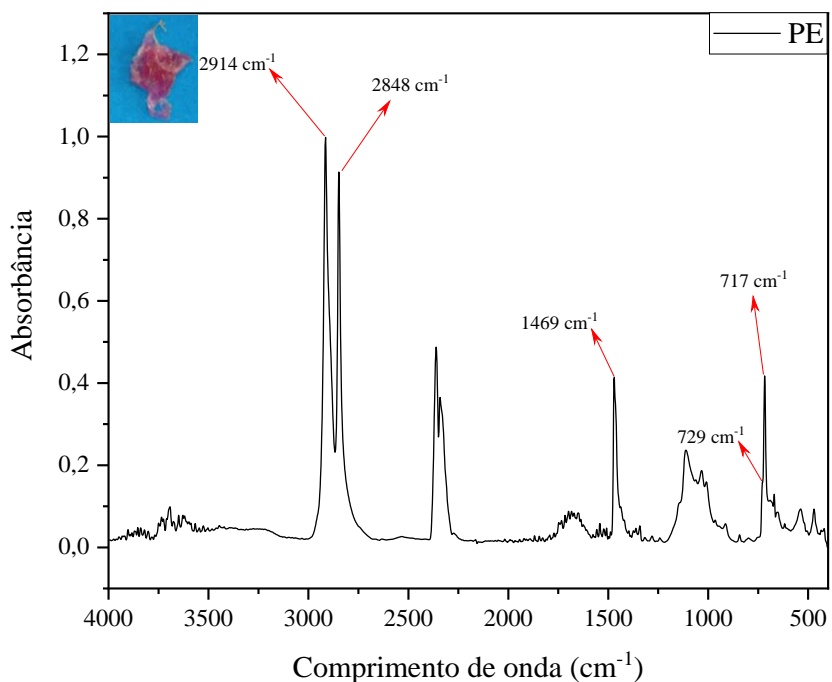
**Apêndice Z** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento colorido maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



**Apêndice AA** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento colorido maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



**Apêndice AB** - Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra do tipo fragmento colorido maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas





## 5. Ocorrência de Bifenilas Policloradas em Micro e Macroplásticos Coletados nas Águas Superficiais do Rio Tietê- SP

### Resumo

Nos ambientes aquáticos, os microplásticos (MPs) são capazes de interagir e sorver uma série de poluentes químicos, devido a superfície hidrofóbica e elevada área superficial específica dessas partículas. Assim, além dos riscos físicos e biológicos associados aos MPs, eles também oferecem riscos químicos, visto que podem atuar como vetores de contaminantes hidrofóbicos para a biota. As bifenilas policloradas (PCBs, em inglês *Polychlorinated Biphenyls*) fazem parte da lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) definida pela Convenção de Estocolmo e estão entre as principais substâncias detectadas em amostras ambientais de MPs. O principal objetivo desse estudo foi avaliar a ocorrência de 6 congêneres de PCBs (28, 52, 101, 138, 153 e 180) em MPs e macroplásticos coletados nas águas superficiais do rio Tietê - SP em período de seca e cheia, por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, em inglês *Gas Chromatography Mass Spectrometry*). A metodologia adaptada obteve parâmetros de validação adequados para o objetivo proposto, apresentando linearidade na faixa estudada, boa sensibilidade, recuperações entre 72,43% a 106,51, %, precisão aceitável (desvio padrão relativo <15%) e se mostrou robusta mediante as alterações de temperatura e fluxo realizadas. Com exceção do PCB 28, todos os demais congêneres foram detectados em amostras de MPs. As concentrações totais de PCBs encontradas variaram de 20,53 a 133,12 ng g<sup>-1</sup> nos MPs e de 24,98 a 40,99 ng g<sup>-1</sup> nos macroplásticos. Acredita-se que os resultados obtidos nesse estudo podem ajudar a elucidar a dinâmica de MPs associados a poluentes orgânicos em ambientes de água doce e a compreender o atual cenário de contaminação por MPs no Brasil.

**Palavras-chave:** Sorção; Poluentes orgânico; Bifenilas policloradas; Microplásticos em água doce; Brasil.



**Abstract**

In aquatic environments, the microplastics (MPs) are able to interact and sorb a series of chemical pollutants, due to the hydrophobic surface and high specific surface area of these particles. Thus, in addition to the physical and biological risks associated with MPs, they also offer chemical risks, as they can act as vectors of hydrophobic contaminants for the biota. The *Polychlorinated Biphenyls* (PCBs) are part of the list of persistent organic pollutants (POPs) defined by the Stockholm Convention and They are among the main substances detected in environmental samples of MPs. The main objective of this study was to evaluate the occurrence of 6 PCBs congeners (28, 52, 101, 138, 153 and 180) in MPs and macroplastics collected in the surface waters of the Tietê River, SP in rainy and drought periods, by means of gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The adapted methodology obtained adequate validation parameters for the proposed objective, presenting linearity in the studied range, good sensitivity, recoveries between 72.43% to 106.51%, acceptable accuracy (relative standard deviation <15%) and proved to be robust with the temperature and flow changes performed. With the exception of PCB 28, all other congeners were detected in MP samples. The total concentrations of PCBs found ranged from 20.53 to 133.12 ng g<sup>-1</sup> in MPs and from 24.98 to 40.99 ng g<sup>-1</sup> in macroplastics. We believe that the results obtained in this study can help to elucidate the dynamics of MPs associated with organic pollutants in freshwater environments and to understand the current scenario of MPs contamination in Brazil.

**Keywords:** Sorption; Persistent organic pollutants; Polychlorinated biphenyls; Microplastics in freshwater; Brazil.

### 5.1. Introdução

Devido ao uso excessivo e descarte inadequado, grandes quantidades de plásticos alcançam os sistemas aquáticos por escoamento superficial, dispersão pelo vento e lançamento de efluentes domésticos e industriais (HORTON et al., 2017). No ambiente, as intempéries e os processos de degradação acarretam a fragmentação sucessiva de artefatos plásticos maiores, gerando partículas microscópicas de difícil remoção, os microplásticos (MPs) (CAMPANALE et al., 2020).

Anualmente, milhares de toneladas de MPs são liberados no ambiente (OGUNOLA; ONADA; FALAYE, 2018). Devido à durabilidade, os MPs podem se acumular nos ambientes por séculos (ATEIA et al., 2020). São categorizados em primários ou secundários. Os primários incluem *microbeads*, *pellets* e outras formas produzidas em tamanhos pequenos e são amplamente utilizados em produtos de cuidados pessoais, produtos de limpeza industrial e para a produção de produtos plásticos. Os secundários, são os subprodutos da degradação de grandes peças plásticas, como fragmentos e filmes (GALAFASSI et al., 2019; HARTMANN et al., 2019).

Tang et al. (2021) consideram que as principais fontes de MPs nos ambientes aquáticos são: 1) resíduos diários descarregados diretamente nos corpos d'água pelos humanos, como produtos plásticos descartados incorretamente, MPs lixiviados de lixões e aterros controlados; 2) Estações de tratamento de águas residuárias (ETARs) e 3) Indústrias de navegação e pesqueira, pelo descarte e perdas de materiais como redes de pesca e cordas.

Os MPs foram detectados em toda parte do globo terrestre, incluindo a atmosfera, oceanos, rios, lagos, sedimentos, solo e regiões polares remotas (ZHANG et al., 2020). Embora a maioria das pesquisas acerca dos MPs tenha sido concentrada no ambiente marinho (WAGNER; LAMBERT, 2018), estudos recentes revelaram que a sua abundância nas águas doces é comparável (PENG et al., 2017) e preocupante, uma vez que não são removidos de maneira eficiente nos processos convencionais de tratamento de água e podem ser encontrados na água para consumo humano (WU et al., 2019).

Os riscos ecológicos associados à poluição por MPs não são claros e podem ser de natureza física, biológica e química (MA et al., 2020). Com relação aos efeitos físicos, algumas observações de campo e estudos de laboratório mostraram que essas partículas ameaçam a vida e o desenvolvimento da biota por meio de vias diretas e indiretas, incluindo ingestão, adesão e transferência ao longo das cadeias alimentares (DESFORGES et al., 2015; LONG et al., 2015; FARRELL; NELSON, 2013).

Os efeitos biológicos dos MPs estão relacionados a fixação de biofilmes em suas superfícies e porosidades, incluindo a capacidade dessas partículas em transferir geograficamente microrganismos (RUMMEL et al., 2017).

Finalmente, os efeitos químicos envolvem a liberação de aditivos químicos, como plastificantes, corantes e retardantes de chamas, que são comumente aplicados durante o processo de produção de objetos plásticos para a melhoria de sua performance (HAHLADAKIS et al., 2018). Além disso, os MPs têm sido considerados potenciais vetores de poluentes químicos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) e metais para a biota, uma vez que apresentam superfícies hidrofóbicas capazes de sorver esses contaminantes da água (POSSATO et al., 2011; COLABUONO, TANIGUCHI, MONTONE, 2010). O comportamento de sorção entre polímeros plásticos e outras substâncias é regido pela interação de diferentes processos, dependentes das condições ambientais e das características físico-químicas do sorbato e do sorvente (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020).

O potencial dos MPs como vetores de poluentes químicos para a biota ainda é um tema bastante discutido e precisa ser melhor elucidado (LOHMANN, 2017). Enquanto alguns estudos têm verificado correlação positiva para a transferência de poluentes sorvidos em MPs para organismos (BATEL et al., 2016; JANG et al., 2016), outros relatam que essas partículas não contribuem de maneira significativa para tal (KOELMANS et al., 2016).

Em função da hidrofobicidade, a concentração de poluentes orgânicos em MPs é elevada, na ordem de  $10^6$  vezes maiores nessas partículas em comparação com a matriz aquática (LOHMANN, 2017). Na literatura, alguns dos contaminantes mais frequentemente relatados em associação aos MPs são os POPs, como PCBs, DDTs, HCHs, PBDEs e PAHs (HÜFFER; HOFMANN, 2016; VELZEBOER; KWADIJK; KOELMANS, 2014; ROCHMAN et al., 2013; PASCALL et al., 2005)

Os POPs são substâncias sintéticas pertencentes a diferentes grupos químicos com características de alta estabilidade e persistência no ambiente (UNEP, 2009). Eles são resistentes à degradação química, biológica e fotolítica, são lipossólúveis, apresentam baixa volatilidade e são tóxicos para os seres vivos (FELIX; NAVICKIENE; DÓREA, 2007; KELLY et al., 2007). De modo geral, essas substâncias apresentam elevados coeficientes de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), o que explica a afinidade por fases orgânicas e lipofílicas, bem como o potencial de bioacumulação em organismos (KATAOKA et al., 2010).

Os PCBs são um grupo formado por 209 diferentes compostos que apresentam de 1 a 10 cloros em suas moléculas, Figura 5.1 (PASCALL et al., 2005). Suas características de estabilidade química, alta constante dielétrica e resistência a elevadas temperaturas,

fizeram com que esses compostos fossem amplamente utilizados no passado em equipamentos elétricos (ERICKSON; KALEY, 2011).

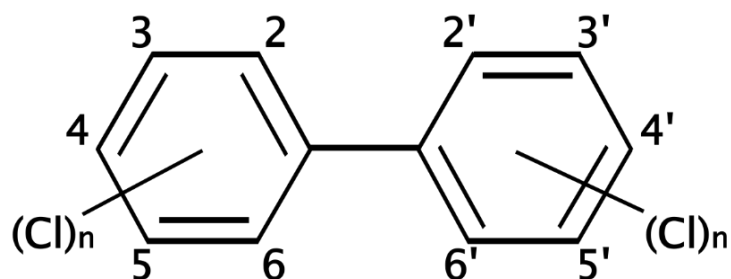


Figura 5.1 - Representação de uma estrutura química geral de bifenilas policloradas (PCBs), em que  $n = 1$  a 10 cloros. Fonte: Penteadó e Vaz (2001).

Os PCBS estão entre os poluentes orgânicos sintéticos de maior persistência ambiental e, devido aos seus riscos ecotoxicológicos, são incluídos na maioria dos programas de monitoramento ambiental e de saúde humana do mundo (ROVIRA et al., 2010). É importante mencionar que, embora já tenham sido banidos desde 2001 pela Convenção de Estocolmo (LALLAS, 2001), eles ainda podem ser encontrados em concentrações significativas em todos os compartimentos ambientais, sobretudo em tecidos e partículas hidrofóbicas, como os MPs (LLORCA et al., 2020).

A vista disso, a análise de PCBs em MPs e em macroplásticos das águas superficiais do rio Tietê é importante, tanto para ajudar na compreensão da dinâmica desses contaminantes em sistemas de água doce, quanto para avaliar os possíveis riscos para a biota.

## 5.2. Objetivos

### 5.2.1. Objetivos específicos

Avaliar a ocorrência de PCBs em MPs e macroplásticos coletados em águas superficiais do rio Tietê.

### 5.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar visualmente os MPs e os macroplásticos coletados nas águas superficiais do rio Tietê e confirmar suas identidades químicas por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR, em inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance*);
- Adaptar e validar um método de extração e detecção de PCBs em partículas de plástico;

- Aplicar o método validado na identificação e quantificação de PCBs em MPs e em macroplásticos provenientes de diferentes trechos do rio Tietê;
- Identificar possíveis influências do uso, da ocupação do solo e de condições naturais como a pluviosidade, na concentração de PCBs nos MPs e nos macroplásticos analisados.

### 5.3. Metodologia

#### 5.3.1. Área de estudo

A caracterização da área de estudo foi realizada, em detalhes, no capítulo anterior, no tópico 4.3.1.

Para as coletas de MPs e macroplásticos, quatro pontos foram definidos em locais contrastantes ao longo do rio Tietê: Biritiba-Mirim, Santana do Parnaíba, Tietê e Anhembi, os quais estão representados no mapa da Figura 5.2 e na Tabela 5.1, como P1, P2, P3 e P4 respectivamente.

Os pontos de coleta foram definidos com base na qualidade das águas do rio Tietê, a fim de permitir a comparação da ocorrência e concentração de PCBs em MPs e macroplásticos de locais com diferentes características, uso e ocupação do solo. O ponto P1 está inserido em uma região de intensa atividade agrícola, onde inicia-se a degradação da qualidade das águas do Tietê (CAMPOS, 2012). Os pontos P2 e P3, estão localizados no trecho mais poluído do rio, visto que recebem efluentes domésticos e industriais (tratados e *in natura*), além de altas quantidades de resíduos sólidos mal gerenciados. O último ponto, P4, está inserido no trecho onde a qualidade da água melhora de maneira consistente, segundo relatório da Companhia ambiental do estado de São Paulo (CETESB) de 2014 (CETESB, 2014).

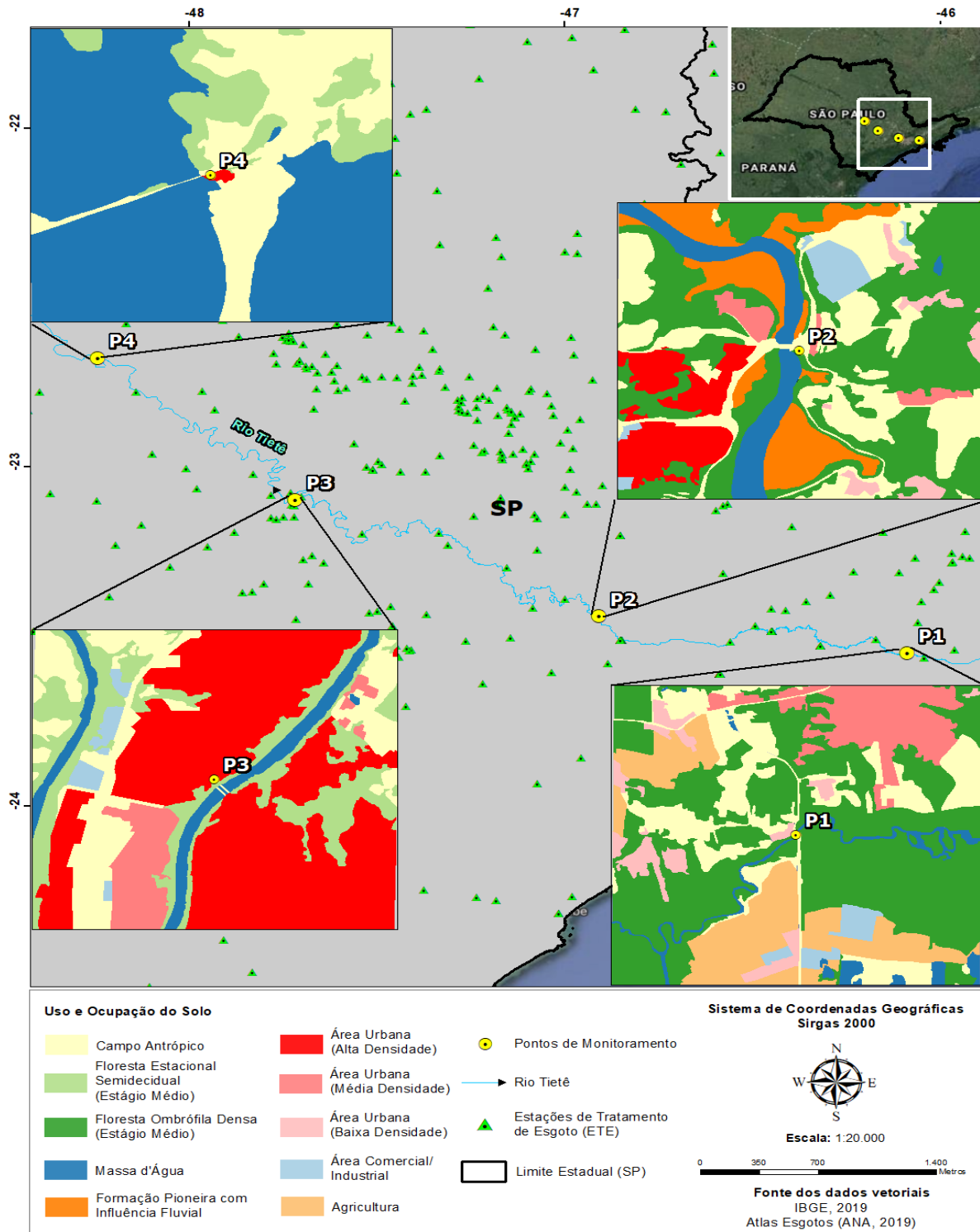


Figura 5.2 - Localização dos quatro pontos de coleta de microplásticos e macroplásticos ao longo do Rio Tietê, SP.

Tabela 5.1 - Locais dos pontos de coletas de microplásticos e macroplásticos, com suas respectivas coordenadas geográficas.

Pontos de coleta	Locais	Municípios	Coordenadas
P1	Estrada do Rio Acima	Biritiba-Mirim	23°32'52.4"S 46°05'10.3"W
P2	Estrada Tenente Marques, Vila Velha	Santana do Parnaíba	23°26'23.3"S 46°54'30.6"W
P3	Praça Cornélio Pires	Tietê	23°05'44.3"S 47°43'02.8"W
P4	Ponte rio Tietê, Rodovia Geraldo de Barros	Anhembi	22°40'38.3"S 48°14'37.5"W

### 5.3.2. Materiais e reagentes

Para a amostragem de MPs e de macroplásticos das águas superficiais do rio Tietê, foram utilizadas 3 cordas; rede de náilon com abertura de 0,6 m de diâmetro, 3 metros de comprimento e malha de 300 µm, contendo um copo acoplado com abertura de malha de 100 µm (*Fleming*, Brasil).

Uma lavadora de alta pressão (*Eletrolux*, modelo *Power Wash Plus 1800*, Brasil) foi utilizada para concentrar as amostras no copo acoplado da rede de náilon. Para a triagem das amostras, foram utilizadas peneiras granulométricas de inox, de dimensões 8x2" e abertura de 0,5 e de 5,6 mm (*Bertel*, Brasil).

A mistura de PCBs continha 6 congêneres, com compostos contendo de 3 a 7 cloros (2,4,4'-triclorobifenila (PCB 28); 2,2',5,5'-Tetraclorobifenila (PCB 52); 2,2',4,5,5'-pentaclorobifenila (PCB 101); 2,2',4,4',5,5'- hexaclorobifenila (PCB 153); 2,2',3,4,4',5' – hexaclorobifenila (PCB 138); 2,2',3,4,4',5,5' – heptaclorobifenila (PCB 180)). Eles foram adquiridos do laboratório internacional *AccuStandard* (EUA), na forma de padrões analíticos individuais com pureza de 99,99%. Segundo *Campanale et al. (2020)*, esses congêneres foram escolhidos como indicadores da contaminação por PCBs pela Convenção de Estocolmo.

*Pellets* de polietileno (PE), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP) e poliamida (PA), foram adquiridos da *Brasken*, moídos em moinho criogênico e utilizados para a validação dos métodos de extração e cromatográfico.

Para a moagem dos *pellets* virgens e das amostras (MPs e macroplásticos) foi utilizado um moinho criogênico (*Freezer Mill*, 6870, Japão).

Para a extração e limpeza das amostras, foram utilizados os solventes n-hexano (*Panreac*), acetato de etila (*M Tedi*,) e acetona (*Sigma-ALdrich*), todos grau HPLC; os sais cloreto de sódio (NaCl) (*Mallinckrodt*, EUA), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

(Vetec, Brasil), C18 ODS SPE *Bulk sorbent* (Agilent Technologies, EUA), sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>) (J.T .Baker, USA), *primary secondary amine* (PSA) (Agilent Technologies, EUA); pedras de porcelana (Agilent Technologies, EUA); agitador vortex (Phoenix, modelo: AP56, Brasil); centrífuga (Hitachi, modelo: CF16RXII, Japão); ultrassom (Branson, modelo:2510R-DTA, Portugal); e tubos *Falcon* de 50 ml.

Para a concentração dos extratos, foram utilizados tubos de vidro de 15 ml e um evaporador de amostras (*Caliper*, modelo: *TurboVap LV*, EUA).

A filtração das amostras foi realizada por meio de filtros de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,2 µm (*Advanced*, Japão).

Uma balança analítica (*Shimadzu*, modelo: AUY220, Japão) foi utilizada para o preparo e verificação das soluções estoque e para a pesagem de sais e de amostras.

A caracterização visual das amostras foi realizada por meio de um estereomicroscópio óptico (Leica, modelo EZ4EA, EUA), com aumento de 8 a 32x e com câmera acoplada (Leica, modelo EC4) de 3,3 megapixels, pertencente ao laboratório de Biotecnologia Vegetal do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP). A aquisição e tratamento de imagens foram realizados por meio do *software* Leica, LAZ EZ.

A identificação química dos polímeros amostrados foi realizada por meio de um espectrofotômetro de Infravermelho com refletância total atenuada (FTIR-ATR) da Bruker, modelo Vertex 70, EUA, do laboratório multiusuário do Instituto de Química da Unesp, Araraquara - SP.

As análises cromatográficas foram realizadas em um GC *Agilent Technologies*, modelo 7820A acoplado a um MS (*Agilent Technologies*, 5975C, EUA). O conjunto cromatográfico é constituído por um amostrador líquido automático, um injetor (modo *Split/Splitless*) e um forno da coluna, que opera até 425°C. O espectrômetro de massas possui um analisador *single* quadrupolo e o modo de ionização é por meio de impacto de elétrons (IE). Os instrumentos foram controlados por meio do *software* *Mass Hunter Data*.

### 5.3.3. Amostragem de microplásticos

As amostragens de MPs foram realizadas por meio de uma rede de náilon, a qual foi posicionada nas pontes de cada ponto de coleta, com o auxílio de cordas (Figura 5.3). Os microplásticos foram coletados nos primeiros 30 cm da coluna d'água, durante 40 minutos ininterruptos ou até a obstrução da malha da rede por material orgânico presente na água do rio.



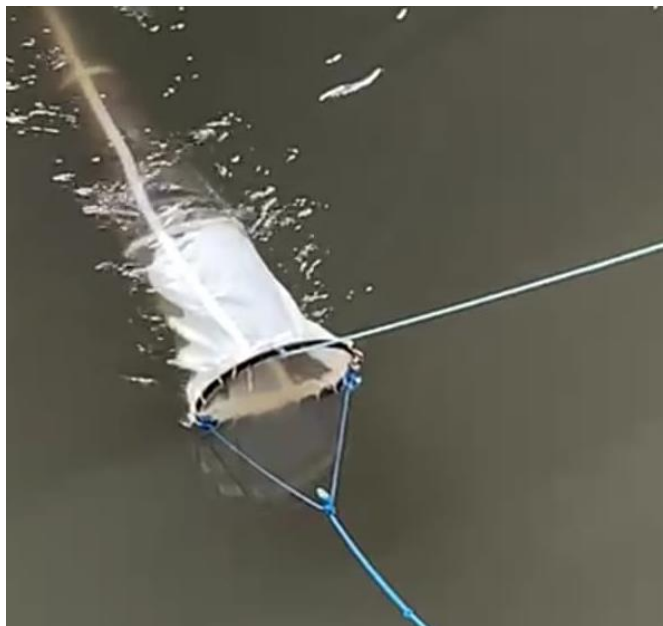


Figura 5.3 - Rede posicionada no rio Tietê com o auxílio de cordas.

Após a coleta, a rede foi suspensa acima do nível d'água por alguns minutos, para que a maior parte da água escoasse. Em seguida, a rede foi colocada em uma bacia e transportada para o laboratório.

As coletas de MPs foram realizadas em duplicatas em dois momentos diferentes: períodos de seca, entre os dias 15/09 e 01/10 de 2020 e no período de cheias, entre os dias 09 e 19/03 de 2021.

Dos quatro pontos de coleta, somente em dois (Santana do Parnaíba e Tietê) foi possível coletar massa de MPs superior a 1 grama. Essa quantidade mínima de MPs foi requerida para as análises cromatográficas, considerando os limites de detecção do método de análise de PCBs validado nesse estudo.

#### **5.3.4. Triagem e moagem dos microplásticos**

No laboratório, uma lavadora de alta pressão foi utilizada para lavar e concentrar as amostras no copo acoplado ao fundo da rede. O copo foi desacoplado e os resíduos retidos nele foram despejados em um esquema empilhado de peneiras de 5 e 1 mm. Essa faixa de tamanho foi escolhida devido à dificuldade em separar manualmente os MPs menores da grande quantidade de matéria orgânica e lodo que ficaram retidos em peneiras de menores granulometrias. O material não plástico retido na peneira de 5 mm foi descartado e o material plástico foi armazenado para a análise de PCBs (categoria de macroplásticos).

O material retido na peneira de menor granulometria foi dividido em duas peneiras de 1 mm para facilitar a secagem, as quais foram cobertas com folhas alumínio contendo pequenos furos. As peneiras foram armazenadas em temperatura ambiente para secagem do material.

Após secagem, todos os materiais orgânicos não plásticos (como folhas, gravetos e flores) foram descartados e as partículas de plástico foram cuidadosamente separadas com uma pinça de metal, lavadas com jato de água deionizada e transferidas para uma placa de petri que também foi armazenada em temperatura ambiente. Em seguida, um pincel de cerdas naturais foi utilizado para remoção do material orgânico residual. Os MPs foram contabilizados e categorizados quanto à morfologia (fragmentos, filmes, *pellets*, fibras e espuma), segundo classificação proposta por Frias et al. (2018).

Para facilitar a homogeneização das partículas e melhorar a extração dos PCBs, os microplásticos foram moídos em moinho criogênico (Figura 5.4). O programa de moagem consistiu em 15 ciclos de 2 minutos para cada amostra, com 1 minuto de espera entre cada ciclo e com pré-congelamento de 5 minutos através da adição de nitrogênio líquido.



Figura 5.4 - Moinho criogênico Freezer Mill, modelo 6870 do laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP).

Por último, as amostras moídas foram pesadas, transferidas para tubos *Falcon* de 50 ml, enroladas em folha alumínio e armazenadas em freezer a  $-22^{\circ}\text{C}$ .

### 5.3.5. Amostragem de macroplásticos

Paralelo às coletas de microplásticos, resíduos plásticos de tamanho superior a 5 mm, definidos como macroplásticos, foram coletados manualmente nas margens do rio Tietê nos pontos de coleta 1 e 4. Nos pontos 2 e 3, onde não havia acesso seguro para as margens do rio, os macroplásticos foram coletados com auxílio da rede de plâncton, a qual foi posicionada na superfície do rio, a partir das pontes (mesmo momento em que os microplásticos foram coletados).

Os materiais coletados foram depositados em sacos plásticos limpos e enviados para o laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP onde foram transferidos para peneiras de metal, lavados com água deionizada para remoção do excesso de material orgânico e secos em temperatura ambiente. Em seguida, os macroplásticos foram armazenados em sacos de papel pardo no freezer a  $-22^{\circ}\text{C}$ .

### 5.3.6. Triagem e moagem dos macroplásticos

Com o auxílio de uma tesoura, os macroplásticos foram cortados em pedaços pequenos (aproximadamente 1,5 cm) e homogeneizados (Figura 5.5). Esse procedimento foi necessário para permitir uma moagem criogênica eficiente, tendo em vista que haviam materiais de diferentes características (elasticidade e espessura) que não podiam ser triturados adequadamente se estivessem em maiores dimensões. Em seguida, uma porção de 15 gramas de cada amostra foi triturada em moinho criogênico, conforme a mesma programação utilizada na moagem dos MPs.

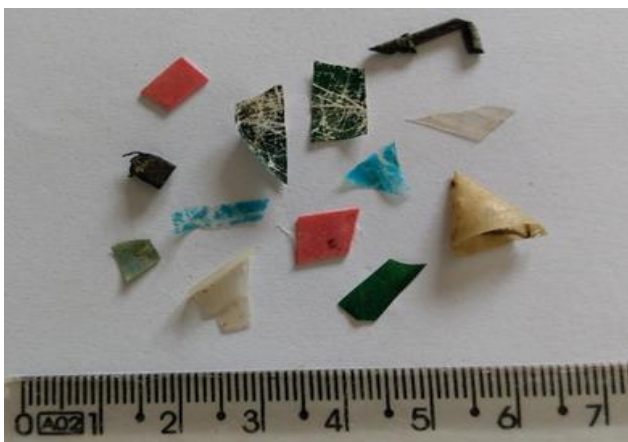


Figura 5.5 – Macroplásticos após serem cortados com tesoura.

Por fim, todo o material moído foi pesado e armazenado em sacos de papel pardo no freezer a  $-22^{\circ}\text{C}$ .

### 5.3.7. Caracterização visual dos microplásticos e dos macroplásticos por microscopia óptica

Uma fração de MPs e macroplásticos (já moídos) foi selecionada para captura de imagens em estereomicroscópio. Para permitir melhor visualização das partículas, estas foram posicionadas em fundo azul, o aumento, o foco da lente e a luz do equipamento foram devidamente ajustados conforme o tamanho das amostras. As imagens obtidas foram salvas no formato JPEG.

### 5.3.8. Validação do método de análise

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2015), a validação consiste em confirmar, por meio de estudo experimental, que determinado método analítico é adequado à finalidade proposta e produzirá resultados confiáveis.

Os parâmetros de desempenho avaliados foram a seletividade, a linearidade, os limites de detecção e de quantificação (LD e LQ, respectivamente), a exatidão, a precisão (em termos de repetibilidade e precisão intermediária) e a robustez.

A seletividade é a capacidade do método em identificar e quantificar um analito na presença da matriz, de impurezas e de outros compostos potencialmente interferentes (AOAC, 2002). A avaliação da seletividade foi realizada por meio dos espectros gerados pelo espectrômetro de massas, da análise dos íons  $m/z$  de cada molécula e da comparação entre os tempos de retenção de cada analito injetado individualmente com aqueles obtidos a partir da injeção da mistura de analitos.

A matriz da amostra pode conter possíveis interferentes de desempenho analítico capazes de suprimir ou de aumentar o sinal dos analitos (INMETRO, 2016). Assim, nos estudos de seletividade também é importante verificar o efeito matriz. Para a análise desse parâmetro, foram construídas duas curvas de calibração, contendo 5 níveis de concentração e 5 repetições em cada nível. Extratos de *pellets* de plástico virgens (polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamida (PA) e polietileno tereftalato (PET)) obtidos a partir do método de extração da seção 5.3.10, foram utilizados no preparo das soluções contendo a matriz, enquanto a outra curva foi preparada no solvente n-hexano. Primeiro, foi realizada uma comparação visual entre o cromatograma da matriz isenta dos analitos, com o cromatograma da mistura dos PCBs.

Para avaliar se a matriz interfere na precisão e no sinal dos analitos por nível de concentração, foi aplicado um teste F -*Snedecor* para a comparação de variâncias das curvas

no solvente e na matriz, considerando um nível de significância de 95% (INMETRO, 2016). Ainda, foi realizada a comparação entre os coeficientes angulares de cada curva, por meio da Equação 1 (COSTA-JUNIOR, 2017):

$$EM (\%) = \left[ \left( \frac{\text{Coeficiente angular da curva na matriz}}{\text{Coeficiente angular da curva no solvente}} \right) - 1 \right] * 100 \quad (1)$$

Em que é considerado:

EM fraco	entre -20% e 0% ou entre 0% e +20%
EM médio	entre -50% e -20% ou entre +20% +50%
EM forte	abaixo -50% ou acima +50%

A linearidade representa a capacidade de um método analítico em produzir respostas diretamente proporcionais à concentração dos analitos na amostra, dentro de uma faixa específica de trabalho (MAPA, 2015). Para a determinação da linearidade, foi construída uma curva de calibração na matriz nas concentrações de 0,025; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , contendo 5 (cinco) repetições em cada nível, preparadas de modo independente a partir da solução de trabalho.

Inicialmente, o teste de *Grubbs* foi aplicado para verificar a presença de *outliers* em cada nível de concentração. Em seguida, foi realizada a regressão linear simples, com a concentração no eixo x e a resposta analítica no eixo Y, obtendo-se assim, a equação da reta ( $Y = ax + b$ ) e o coeficiente de determinação linear ( $r^2$ ). Para a comprovação da linearidade, foi observado os valores do teste F (teste F-*Snedecor*) da análise de variância (ANOVA) da regressão, para a qual foi considerado um nível de significância de 95% (INMETRO, 2010).

O LD corresponde a menor quantidade de um analito que pode ser detectada por um procedimento analítico e o LQ representa a menor quantidade que pode ser quantificada com precisão e exatidão (EUROPEAN MEDICINES AGENCY, 2005). Neste estudo, LD e LQ foram determinados com base no sinal ruído da linha de base da menor concentração da curva analítica. Para o LD foi considerada uma relação sinal/ruído de 3:1, enquanto que para a determinação do LQ, foi considerada uma relação sinal-ruído de 10:1.

A exatidão do método reflete a proximidade dos resultados obtidos com os valores verdadeiros e pode ser avaliada por meio de ensaios de recuperação (FORTI; ALCAIDE,

2011). Para avaliar esse parâmetro, foi realizada a extração de amostras fortificadas em 3 (três) níveis de concentração da faixa linear do método analítico: 0,025 µg ml<sup>-1</sup> (baixa), 0,1 µg ml<sup>-1</sup> (média) e 0,5 µg ml<sup>-1</sup> (alta), com cinco repetições em cada nível. A Equação (4) foi utilizada para determinar a recuperação.

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C1 - C2}{C3} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

C1 é a concentração do analito na amostra fortificada;

C2 é a concentração do analito na amostra não fortificada; e

C3 é a concentração do analito adicionado na amostra fortificada.

A precisão está relacionada com o grau de dispersão de uma sequência de resultados obtidos em condições determinadas (INMETRO, 2016), e esta é frequentemente expressa em termos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

A repetibilidade foi determinada por meio da análise de amostras preparadas pelo mesmo operador, no mesmo local, sob as mesmas condições de preparo, mesmo equipamento de medição, e na mesma corrida cromatográfica. A precisão intermediária foi avaliada sob essas mesmas condições, contudo, em três dias diferentes, com intervalo de uma semana entre cada corrida cromatográfica (INMETRO, 2010). Para ambos os ensaios, foram utilizadas cinco repetições na concentração de 0,1 µg ml<sup>-1</sup>, preparadas de maneira independente a partir da solução de trabalho. Os resultados foram demonstrados em termos de dispersão, pelo cálculo do desvio padrão relativo (DPR) das medições (Equação 5).

$$DPR = \left( \frac{DP}{\bar{x}} \right) * 100 \quad (3)$$

Por último, foram realizados testes de robustez, os quais permitem avaliar se alterações nas condições de operação, (como alterações de temperatura, fluxo, quantidade de amostra, entre outros) afetam significativamente os resultados da análise (FORTI; ALCAIDE, 2011). Para isso, amostras fortificadas em 3 (três) diferentes concentrações (baixa, média e alta) e 5 repetições por nível, foram submetidas a processo de extração e injetadas em quatro

condições distintas: aumento e diminuição de 10% do fluxo do gás de arraste e da temperatura da coluna. Os resultados foram expressos em termos de recuperação e de DPR (equações 2 e 3, respectivamente).

### 5.3.9. Identificação química das amostras por FTIR-ATR

As mesmas partículas utilizadas na etapa anterior foram submetidas a análises por meio de espectrometria FTIR, para a confirmação da identidade química. As análises foram realizadas por meio da técnica de refletância total atenuada (ATR) e os espectros de absorvância foram coletados na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 scans. O tipo da fonte utilizada foi um laser de HeNe e o detector foi de sulfato de trigliceno com L-alanina deuterada (DLaTGS em inglês *Deuterated L-alanine doped Triglycene Sulphate*).

Para evitar erros de leitura, tomou-se o cuidado de limpar a lente do equipamento com álcool etílico 99,5% de pureza entre cada análise.

### 5.3.10. Análises químicas

Todas as análises químicas para a extração e determinação de PCBs em MPs e macroplásticos foram realizadas no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP. O método 8082A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, em inglês *United States Environmental Protection Agency*) para extração de PCBs em sedimentos foi adaptado para a extração de PCBs em plástico. As condições cromatográficas foram definidas com base em um artigo de aplicação da *Agilent Technologies* (DAVID; KLEE, 2007).

Para as análises químicas, os plásticos não foram separados por cor, forma ou tamanho. Os MPs foram considerados como partículas de tamanho inferior a 5 mm e os macroplásticos como partículas e objetos de plástico de tamanho superior a 2,5 cm. As amostras de macroplásticos foram subdivididas em triplicatas para cada dia de coleta e a massa utilizada para a extração dos analitos foi de cerca de  $2,01 \pm 0,13$  gramas. Devido à baixa massa coletada de MPs ( $1,83 \pm 0,78$  gramas), foram obtidas somente amostras individuais para cada dia, no entanto, as injeções cromatográficas foram realizadas em triplicatas por amostra.

### 5.3.11. Protocolos de extração de bifenilas policloradas

Inicialmente, as amostras moídas foram pesadas diretamente em tubos *Falcon*. Em seguida, foram adicionados 5 ml de água ultrapura e os tubos foram agitados manualmente por 30 segundos.

Após essa etapa, foram adicionados 5 ml n-hexano: acetato de etila (1:1, v/v), uma pedra de porcelana e os tubos foram agitados por 1 minuto em vórtex. Na sequência, foram adicionados 2 gramas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 2g de  $\text{NaCl}$ . Os tubos foram novamente agitados em vórtex por 1 minuto, sonificados por 10 minutos e centrifugados por 5 minutos a uma velocidade de 5000 rpm. Cerca de 2 ml do sobrenadante foi recolhido e transferido para um tubo *Falcon* contendo *clean up* (150 mg de PSA, 150 mg de C18 e 900 mg de  $\text{MgSO}_4$ ).

Com exceção da adição dos sais ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$ ), as etapas descritas anteriormente a partir da adição dos solventes, foram repetidas por mais duas vezes e o volume de sobrenadante recolhido passou a ser de 5 ml, totalizando 12 ml das 15 que foram adicionadas em todo o processo de extração.

Cada tubo contendo a mistura de *clean up* e sobrenadante foi agitado em vórtex por 3 minutos e centrifugado por 5 minutos a 5000 rpm. Os sobrenadantes foram transferidos para frascos de vidro de 15 ml e evaporados até secagem completa em fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  e banho a 30°C em evaporador TurboVap.

Por fim, os extratos foram ressuspensos em 1ml de hexano e filtrados diretamente nos vials de injeção do cromatógrafo, por meio de filtros de PTFE de 0,2 $\mu\text{m}$  acoplados em seringas de 5 ml.

### 5.3.12. Condições de análise no cromatógrafo gasoso e no espectrômetro de massas

A identificação e a quantificação dos analitos foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa com impacto de elétrons (EI) (Figura 5.6). O equipamento foi equipado com uma coluna capilar HP-5 ms de sílica fundida (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 $\mu\text{m}$  de espessura do filme). O gás de arraste utilizado foi o hélio (com pureza de 99,999%, distribuído pela empresa Linde, Argentina) a uma taxa de vazão constante de 1ml  $\text{min}^{-1}$  e pressão de 7,7 psi. Para análise, foi injetado 1 $\mu\text{l}$  do extrato em modo *splitless* com um amostrador automático.





Figura 5.6 – Cromatógrafo gasoso (*Agilent Technologies*, modelo 7820A) acoplado a espectrômetro de massas (*Agilent Technologies*, modelo 5975C,) do laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP).

A temperatura do injetor do GC e da linha de transferência do MS foram de 280 e 330, respectivamente. Conforme ilustrado na Figura 5.7, a rampa de temperatura do forno foi programada da seguinte maneira: 50°C por um minuto, seguida por uma taxa de aumento de 25°C min<sup>-1</sup> até 200 °C e depois uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> até 330°C, com um tempo de espera final de 10 minutos, totalizando 30 minutos de corrida cromatográfica.

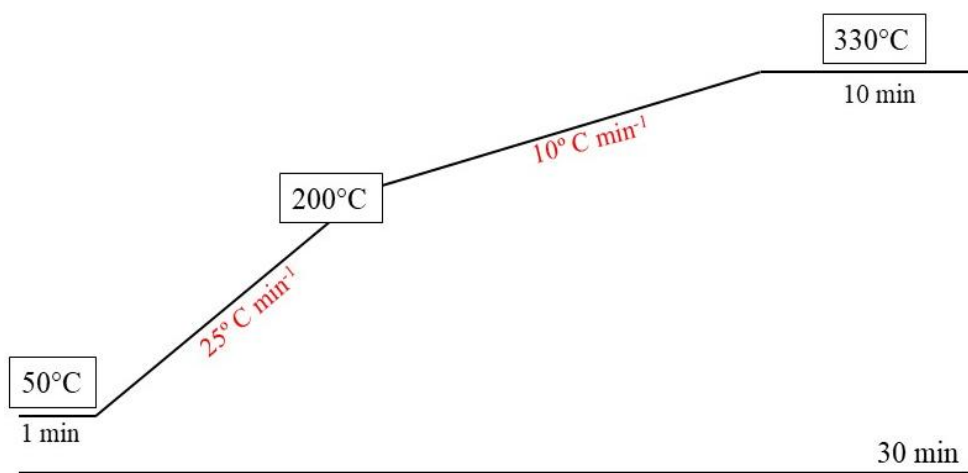
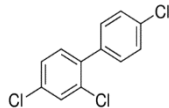
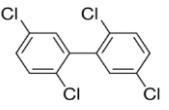
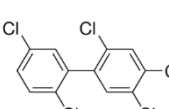
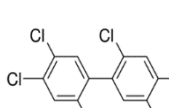
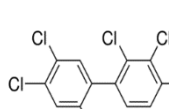
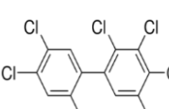


Figura 5.7 - Programação da rampa de temperatura do forno da coluna do Cromatógrafo gasoso.

O MS operou no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM) (70eV), com temperatura na fonte e no quadrupolo de 320 e 180, respectivamente. O tempo de corte do solvente foi de 8 minutos.

A identificação dos PCB foi baseada no tempo de retenção, nos espectros de massa e nos íons  $m/z$  de cada molécula (Tabela 5.2). Os valores referentes aos íons principais e de referência, expressos pela razão de massa carga, foram obtidos na biblioteca do NIST (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*) que acompanha o software do equipamento.

Tabela 5.2 - Lista dos congêneres de bifenilas policloradas analisadas, nomenclatura IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), respectivos íons monitorados e tempos de retenção.

Congêneres	Estrutura	Nome IUPAC	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Íon Principal	Íon de referência
PCB 28		2,4,4'-triclorobifenila	257,54	256	186
PCB 52		2,2',5,5'-Tetraclorobifenila	291,99	292	220
PCB 101		2,2',4,5,5'-pentaclorobifenila	326,43	326	254
PCB 153		2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenila	360,88	360	290
PCB 138		2,2',3,4,4',5' - hexaclorobifenila	360,88	360	290
PCB 180		2,2',3,4,4',5,5' - heptaclorobifenila	395,32	394	324

Fonte: Merck, 2021.

Embora os congêneres PCB 138 e 153, possuam os mesmos íons monitorados, estes compostos apresentaram tempos de retenção distintos, devido a diferenças de volatilidade e de interação com a fase estacionária da coluna cromatográfica. Nesse estudo, o tempo de retenção de cada PCB foi verificado através da injeção individual dos 6 padrões, na concentração de  $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

Soluções estoque individuais foram preparadas a partir da diluição de 5 mg dos padrões analíticos em de 5 ml de n-hexano, obtendo assim, uma concentração final de  $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ . Para garantir resultados confiáveis, essas soluções foram pesadas em temperatura ambiente após cada uso, conservadas a  $-22^\circ \text{C}$  e renovadas mensalmente. A partir destas, foram preparadas as soluções de trabalho contendo a mistura de PCBs na concentração de  $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ . As soluções de trabalho foram utilizadas nos processos de validação e de controle de qualidade analítica.

As curvas utilizadas para a quantificação dos analitos continha 5 concentrações ( $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,25$ ; e  $0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) preparadas a partir da diluição da solução de trabalho. Para a curva de cada PCB, foi considerado um coeficiente de correlação ( $r^2$ ) maior ou igual a  $0,995$ .

A Figura 5.8 resume os procedimentos adotados para as análises de PCBs em MPs e macroplásticos.

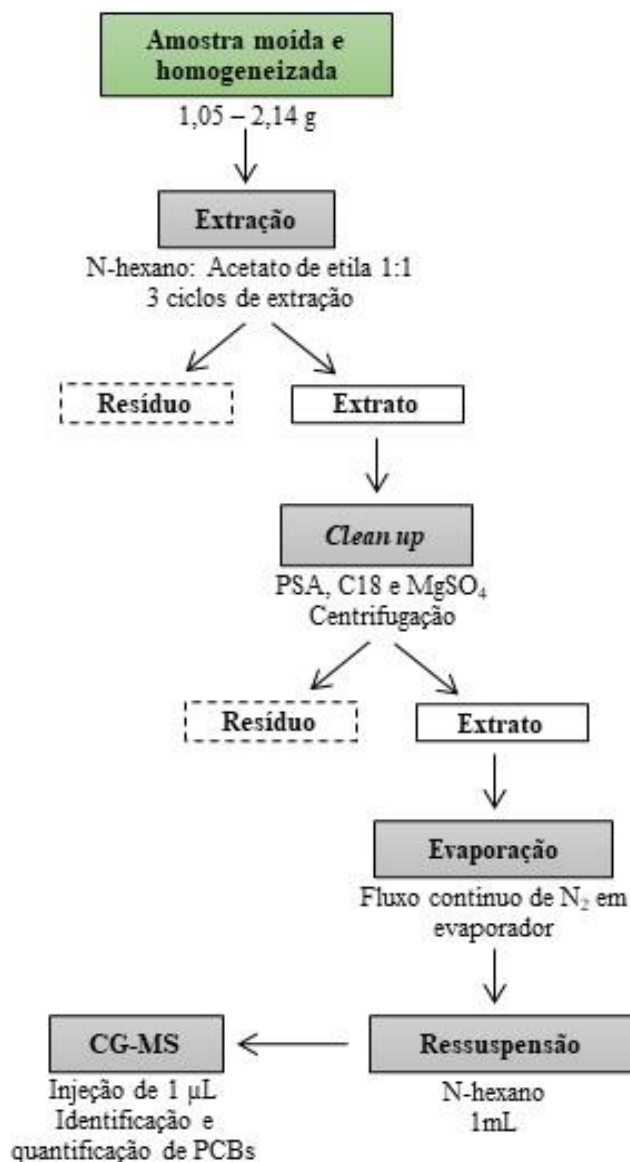


Figura 5.8 – Fluxograma do método para análise de bifenilas policloradas (PCBs) em microplásticos (MPs) e macroplásticos. Fonte: Adaptado de Colabuono (2011).

#### 5.4. Resultados e Discussões

##### 5.4.1. Condições de análise no espectrômetro de massas

O espectro dos íons monitorados para a análise dos 6 congêneres de PCBs (28, 52, 101, 138, 153 e 180) pode ser visualizado na Figura 5.9. Após a otimização dos parâmetros de operação do MS, os tempos de retenção de cada analito ficaram entre 10,67 a 15,7, indicando que os compostos de maior massa molar interagiram mais com a coluna, isto é, ficaram mais retidos. Para efeito de comparação, os tempos de retenção de cada analito foram dispostos na Tabela 5.3, com seus respectivos valores de massa molar.

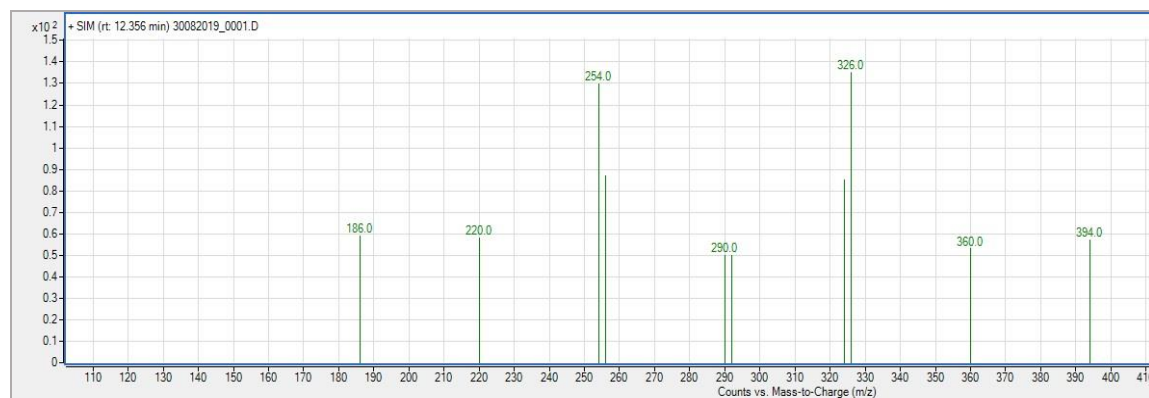


Figura 5.9 - Espectro referente aos íons das 6 bifenilas policloradas (PCBs) monitoradas.

Tabela 5.3 – Tempos de retenção (tr) referentes aos 6 congêneres de bifenilas policloradas (PCBs) monitoradas.

<b>Congêneres</b>	<b>Tr (min)</b>	<b>Massa molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>
PCB 28	10,67	257,54
PCB 52	11,17	291,99
PCB 101	12,57	326,43
PCB 153	14,02	360,88
PCB 138	14,52	360,88
PCB 180	15,70	395,32

#### **5.4.2. Validação do método**

A seletividade foi verificada pela comparação entre os tempos de retenção dos picos de cada padrão analítico injetado individualmente, com os tempos de retenção dos picos do padrão analítico contendo o mix de PCBs. Os espectros de massa também permitiram a identificação adequada de cada produto. Os cromatogramas e os espectros de massa de cada congêner de PCB foram dispostos na Figuras 5.10 e 5.11, respectivamente.

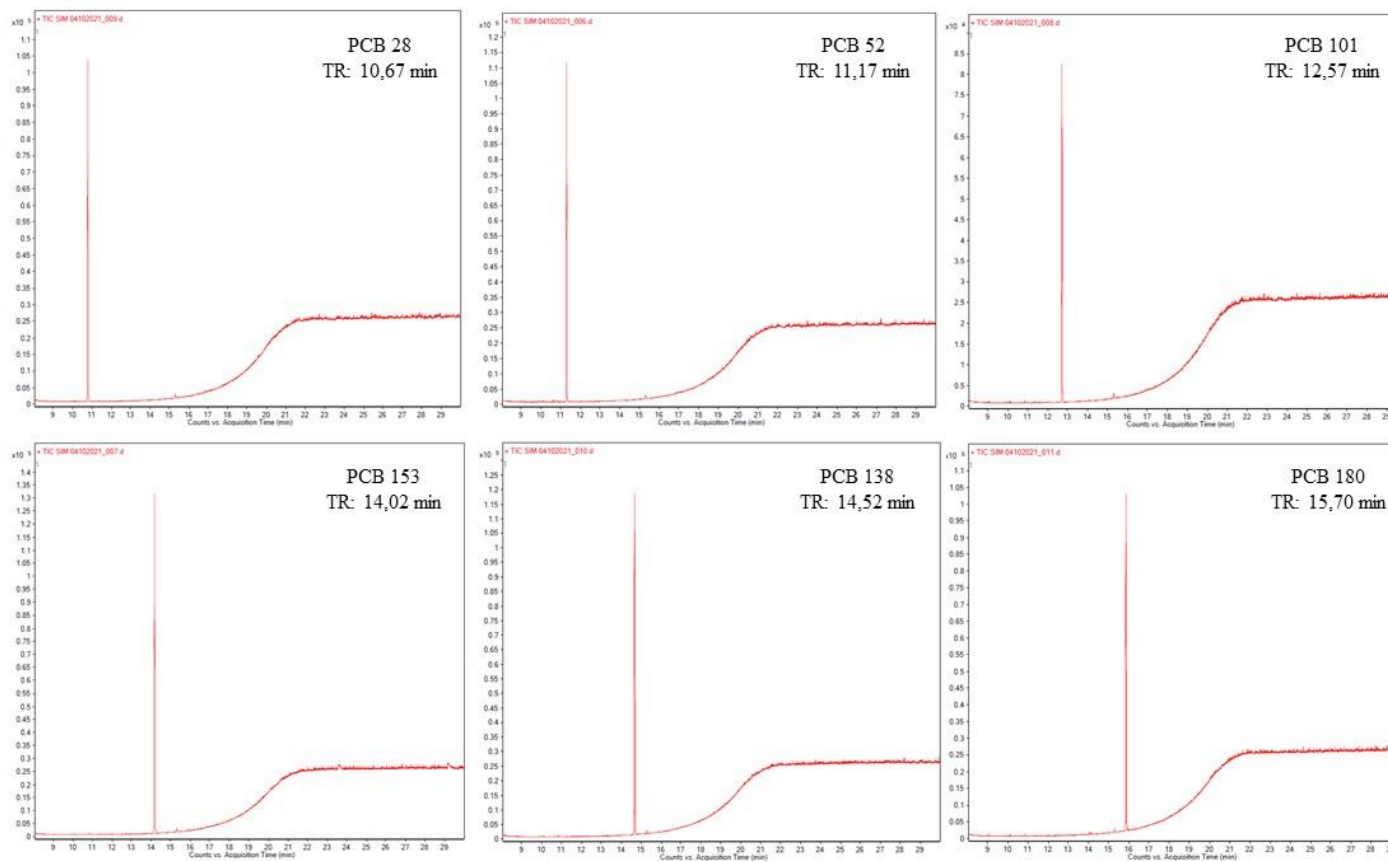


Figura 5.10 - Cromatograma dos 6 congêneres de bifenilas policloradas (PCBs) analisadas nesse estudo e seus respectivos tempos de retenção.

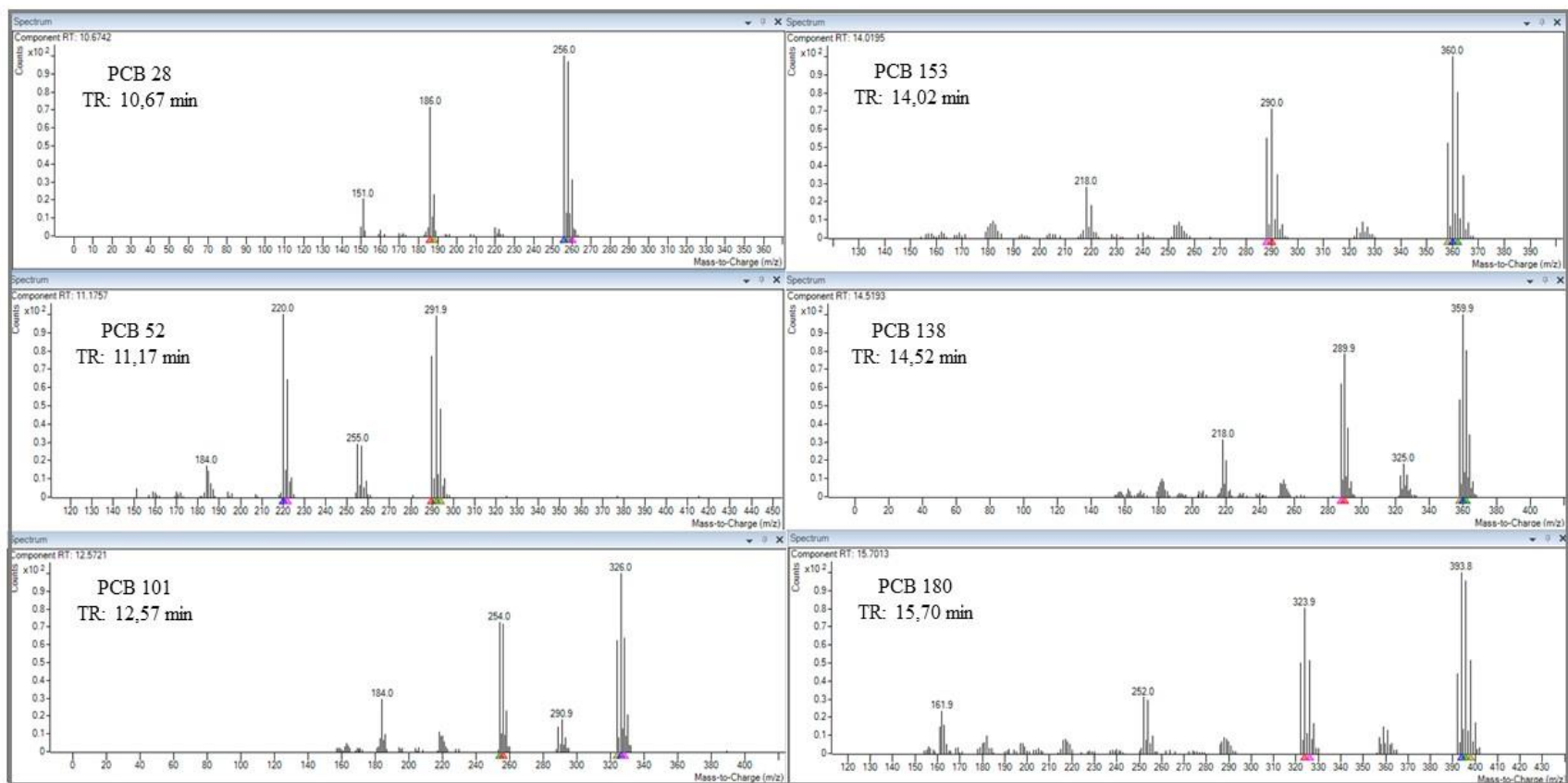


Figura 5.11 - Espectros de massa dos 6 congêneres de bifenilas policloradas (PCBs) analisadas nesse estudo e seus respectivos tempos de retenção.



Na Figura 5.12, o cromatograma do extrato da matriz e o cromatograma da mistura de analitos foram sobrepostos e pode-se verificar que os picos da matriz não eluíram nos mesmos tempos em que os analitos, ou seja, o método é seletivo para os compostos estudados.

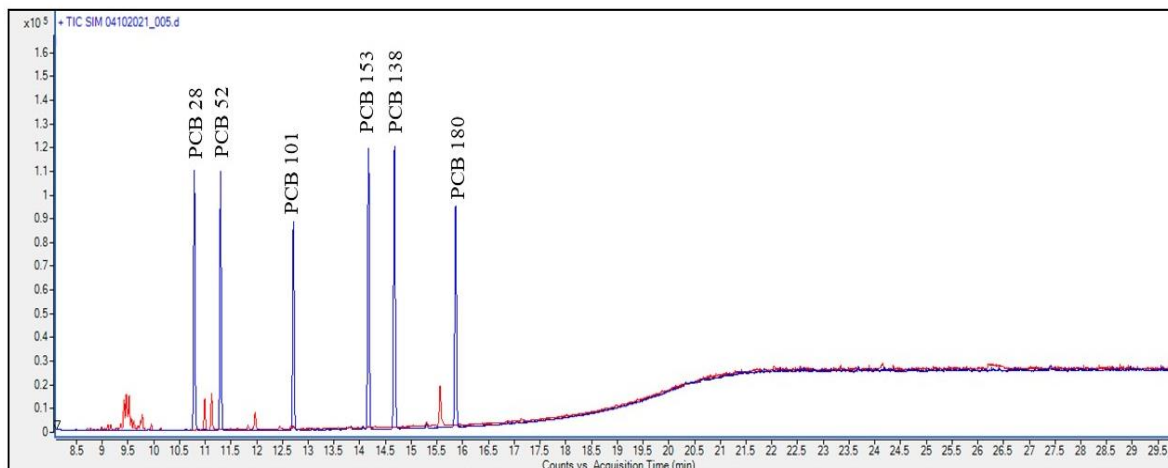


Figura 5.12 - Sobreposição do cromatograma do extrato da matriz (em vermelho) e do cromatograma do padrão contendo o mix de bifenilas plicloradas (PCBs) (em azul), na concentração de  $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

O efeito matriz é geralmente mais pronunciado em amostras complexas, como sedimentos, tecido, leite, solos e plásticos (RUTKOWSKA et al., 2019). Ele pode resultar em uma série de alterações nas análises cromatográficas, incluindo mascaramento do pico de analitos de interesse, erros de identificação, aumento ou supressão do sinal analítico do detector (PINHO et al., 2009).

Durante as análises de amostras complexas, o uso de extrações mais seletivas e de limpezas mais eficientes são procedimentos que podem ajudar na redução do efeito matriz, entretanto, tais medidas podem também ocasionar perdas de analito e menores recuperações (LAZZARI et al., 2021). Para contornar esse problema, métodos de calibração adequados podem ser utilizados, como calibração externa através de amostras matriciais, adição de padrão, diluição de extratos da amostra, por exemplo (CORTESE et al., 2020).

A grande diversidade de composição e a presença de aditivos nas amostras ambientais de MPs pode contribuir para a geração de efeito matriz durante a análises cromatográficas, assim, a calibração deve ser feita com amostras matriciais que sejam mais diversificadas e mais similares o possível das amostras reais (LI; LIU; CHEN, 2018). No presente estudo, o efeito matriz foi avaliado pela comparação entre curvas de calibração preparadas no solvente e curvas de calibração preparadas no extrato da matriz. Os extratos matriciais foram obtidos a

partir de *pellets* virgens dos polímeros de maior consumo (PE, PP, PET, PA), os quais foram moídos e submetidos a mesma metodologia de extração das amostras ambientais.

A Tabela 5.4 mostra os dados referentes a análise do efeito matriz, que foram obtidos por meio da razão entre os coeficientes angulares e pelo teste F de comparação entre as inclinações das curvas para cada analito.

Tabela 5.4 - Coeficiente de determinação, relação entre os coeficientes angulares do solvente e da matriz e F (Snedecor) para comparação das inclinações.

Congêneres	Solvente		Matriz		aS/aM	F
	aS	r <sup>2</sup>	aM	r <sup>2</sup>	(%)	calculado
PCB 28	92188	0,999	99437	0,998	7,86	1,35836
PCB 52	39197	0,997	49010	0,997	25,04	1,60231
PCB 101	116549	0,999	156568	0,998	34,34	2,13382
PCB 153	82291	0,998	111896	0,998	35,97	2,16538
PCB 138	81726	0,998	110683	0,997	35,43	2,04343
PCB 180	71073	0,996	99625	0,995	40,17	2,65781

F tabelado (0,05;24) = 1,984. A sigla aS é o coeficiente angular no solvente e aM é o coeficiente angular da matriz.

Com exceção do PCB 28 (7,86%), todos os percentuais da razão entre os coeficientes angulares da matriz e do solvente ficaram acima de +20%, demonstrando que a matriz produz efeito médio na inclinação das curvas de calibração.

Os valores de  $F_{\text{calculado}}$  foram comparados com os valores de  $F_{\text{tabelado}} = 1,984$  (95% de confiança) e foi observado que  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$  para quase todos os analitos (exceto PCB 28 e PCB 52), revelando que há diferença estatística entre a inclinação das curvas feitas na matriz e no solvente a um nível de significância de 95%. A Figura 5.13 confirma tais resultados, uma vez que nela é possível visualizar as diferenças entre as inclinações das curvas preparadas no solvente e na matriz.

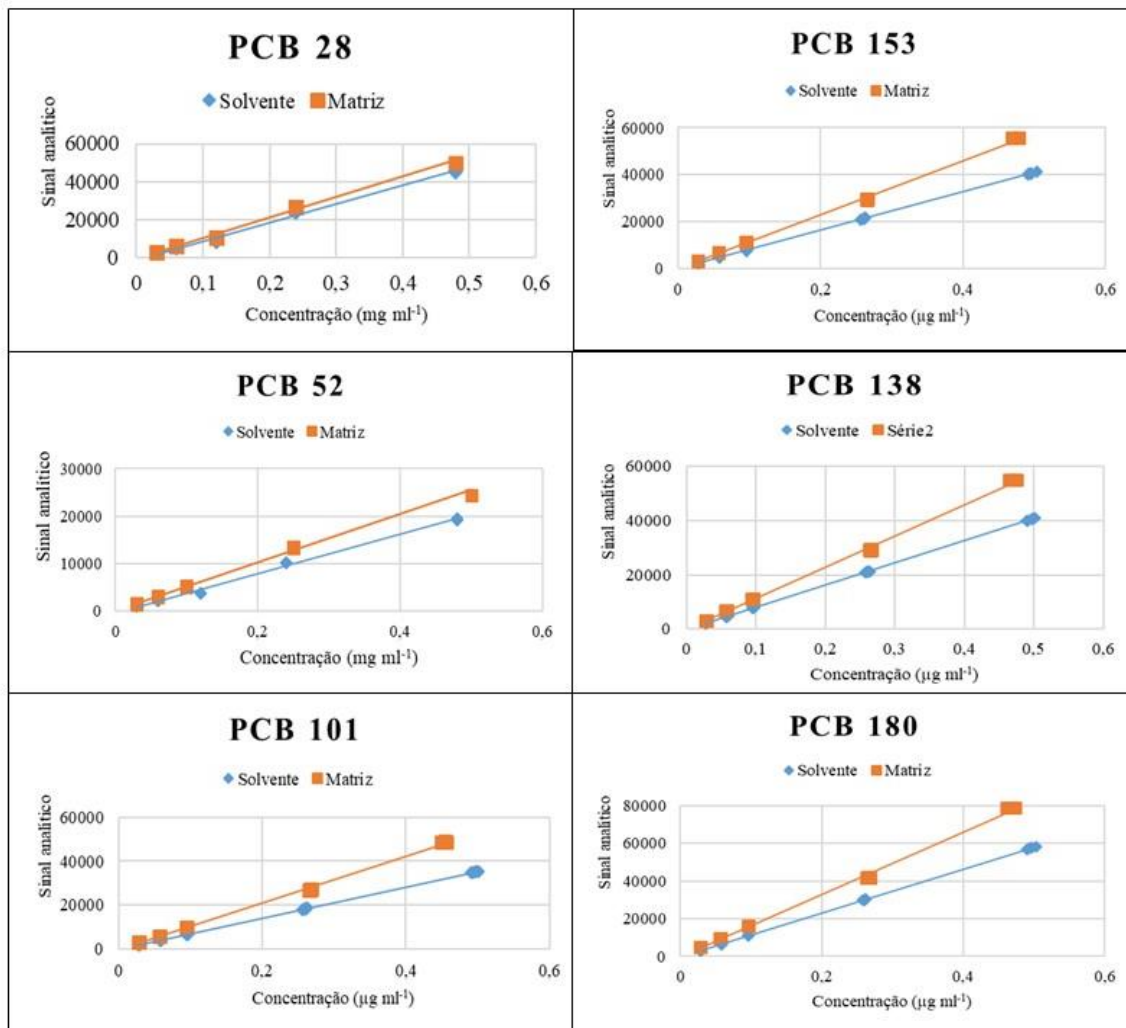


Figura 5.13 - Curvas de calibração entre a matriz (extrato de mistura de plásticos virgens) e solvente (n-hexano), para as seis bifenilas policloradas (PCBs).

Considerando as diferenças estatísticas apresentadas entre as inclinações das curvas analíticas, a presença de PCBs nas amostras de MPs e de macropolásticos foi avaliada a partir de calibração externa utilizando extratos da matriz.

Antes de realizar a regressão para verificação da linearidade, foi aplicado o de Grubbs a um nível de significância de 95% (INMETRO, 2010), o qual não revelou nenhum *outlier* entre os pontos da curva para todos os níveis de concentração.

Os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) das curvas analíticas ficaram todos acima de 0,995, indicando que a resposta analítica é proporcional a concentração dos analitos na faixa de trabalho adotada (RATH; MARTÍNEZ-MEJIA; SCHRÖDER, 2015), entretanto, de acordo com as recomendações do Inmetro (2016), o  $r^2$  não é um parâmetro conclusivo para a confirmação de linearidade das curvas. Diante disso, a comprovação estatística da linearidade foi realizada por meio da estatística da regressão simples.

Os valores de  $F_{\text{calculado}}$  obtidos pela regressão (considerando um nível de significância de 95% e 24 graus de liberdade) foram dispostos na Tabela 5.5, com seus respectivos p-valor.

Tabela 5.5 - Dados obtidos pela regressão na análise de linearidade da curva de calibração.

Congêneres	Equação	Regressão		
		$r^2$	F	p-valor
PCB 28	$y = 99437x + 590,59$	0,998	106291,1	1,18E-43
PCB 52	$y = 49010x + 328,12$	0,997	6724,46	6,95E-30
PCB 101	$y = 156568x + 677,03$	0,998	14701,9	8,79E-34
PCB 153	$y = 111896x + 202,8$	0,998	18003,52	8,58E-35
PCB 138	$y = 110683x + 268,36$	0,997	16387,11	2,53E-34
PCB 180	$y = 99625x + 217,74$	0,995	7180,81	3,27E-30

$F_{\text{tabelado}}$  da regressão (0,05; 1; 23) = 4,279.

Para examinar as significâncias da regressão apresentadas na tabela acima, foi utilizado  $F_{\text{tabelado}} = 4,279$  (considerando 1 e 23 graus de liberdade ao nível de significância de 95%). Todos os valores de  $F_{\text{calculado}}$  foram superiores ao  $F_{\text{tabelado}}$ , indicando que as regressões foram adequadas e que os modelos utilizados são lineares nas faixas de concentração aplicadas.

Os LDs e os LQs foram obtidos com base na relação de sinal ruído da linha de base da concentração mais baixa da curva analítica e variaram de  $3,96 \cdot 10^{-3}$  a  $7,14 \cdot 10^{-3}$  e de  $1,32 \cdot 10^{-2}$  a  $2,38 \cdot 10^{-2} \mu\text{g ml}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 5.6). Tendo em vista que o método consiste em analisar uma mistura de analitos, a concentração escolhida para o menor nível de concentração da curva analítica ( $0,025 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) considerou o maior valor de LQ obtido (que foi de  $0,00238 \mu\text{g ml}^{-1}$ , para o PCB 180).

Tabela 5.6 - Limites de detecção e de quantificação obtidos para as seis bifenilas policloradas (PCBs) estudadas.

Congêneres	LD ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )
PCB 28	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
PCB 52	$5,31 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
PCB 101	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$
PCB 153	$5,73 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$
PCB 138	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$
PCB 180	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$

Em termos de concentração por massa ( $\text{ng g}^{-1}$ ), os LDs variaram entre 1,98 a  $3,57 \text{ ng g}^{-1}$ , e os LQs entre 6,60 a  $11,9 \text{ ng g}^{-1}$ . Tais valores são adequados para a análise de PCBs em regiões de intensa atividade antrópica, visto que concentrações elevadas, na ordem de  $10^4 \text{ ng g}^{-1}$  já foram relatadas em amostras ambientais de MPs (SANTANA-VIERA et al., 2021; ENDO et al., 2005).

A exatidão foi avaliada através de testes de recuperação em três níveis de concentração da faixa de trabalho ( $0,025$ ;  $0,1$  e  $0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ). As recuperações dos analitos variaram de 72,43% a 106,51%, e podem ser observados na Tabela 5.7 e na Figura 5.14. Embora recuperações de 100% sejam desejáveis, valores menores podem ser aceitos desde que apresentem exatidão e precisão adequadas (EVAGELISTA et al., 2020).

Tabela 5.7 - Recuperações (%) e desvios padrões relativos (DPRs) (%) obtidos para as seis bifenilas policloradas (PCBs) nos níveis de concentração de 0,025; 0,1 e 0,5  $\mu\text{g ml}^{-1}$ .

Congêneres	Nível de concentração ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Recuperação (%)	DPR (%)
PCB 28	0,025	87,85	1,07
	0,1	84,91	5,06
	0,5	83,59	1,12
PCB 52	0,025	77,64	1,88
	0,1	86,27	2,04
	0,5	106,51	1,45
PCB 101	0,025	72,55	2,03
	0,1	81,05	3,24
	0,5	86,01	0,66
PCB 153	0,025	73,66	1,12
	0,1	84,13	1,61
	0,5	86,12	7,64
PCB 138	0,025	72,43	1,76
	0,1	87,07	0,76
	0,5	78,28	0,99
PCB 180	0,025	80,23	8,12
	0,1	92,14	0,48
	0,5	82,44	1,55

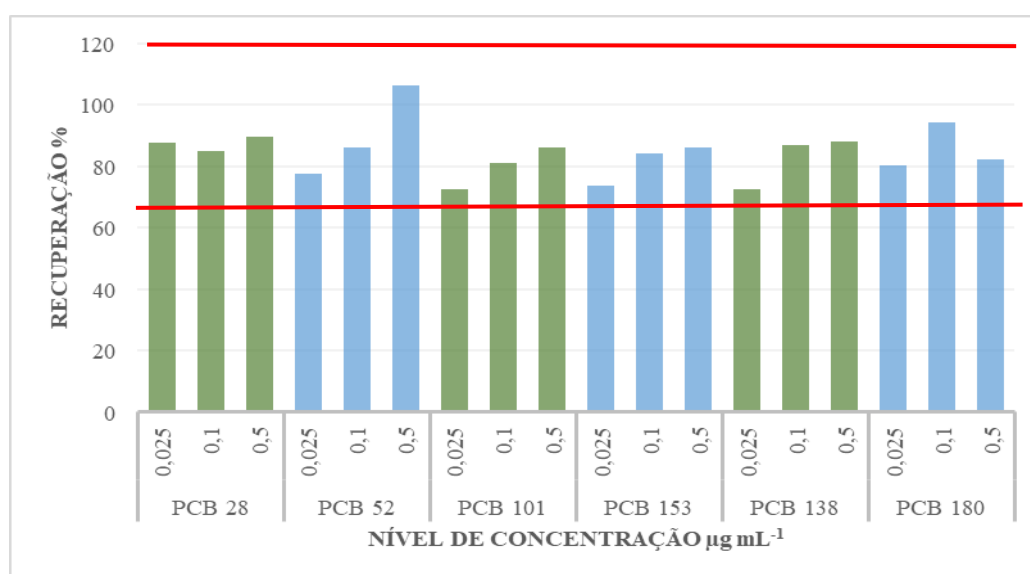


Figura 5.14 - Recuperações (%) obtidas para as seis bifenilas policloradas (PCBs) nos níveis de concentração de 0,025; 0,1 e 0,5  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . A faixa de aceitação (70 a 120%) está delimitada pelas linhas vermelhas.

Todas as recuperações ficaram dentro da faixa de 70 a 120%, e os seus valores de DPR foram inferiores a 15%, demonstrando que a metodologia validada é adequada e pode ser empregada na análise de PCBs em amostras de polímeros plásticos. Na literatura, diversos trabalhos têm aceitado faixas de recuperação semelhantes (SANTANA-VIERA et al., 2021). Por exemplo, Alidoust et al. (2021) relataram recuperações entre 77 a 115% para a análise de 13 PCBs em amostras de *pellets* provenientes de praias do Golfo Pérsico. Rios et al. (2007) também obtiveram recuperações parecidas, de 70 a 98% para 32 congêneres de PCBs, dentre os quais estavam incluídas as moléculas monitoradas no presente estudo.

Para a análise da precisão, medidas sucessivas da matriz fortificada na concentração média ( $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) foram realizadas no mesmo dia (repetibilidade) e em três dias diferentes, com intervalo de uma semana entre cada análise (precisão intermediária), ambas sob as mesmas condições analíticas e pelo mesmo analista.

Conforme pode-se observar na Tabela 5.8, os valores de DPR obtidos na análise de repetibilidade e de precisão intermediária de todas as substâncias ficaram abaixo de 15%, indicando que o método desenvolvido apresenta boa precisão (INMETRO, 2010). Para a repetibilidade, o valor de DPR variou de 1,11% (PCB 52) a 5,46% (PCB 138), enquanto que para a precisão intermediária, variou de 1,94% (PCB 52) a 7,98% (PCB 138).

Tabela 5.8 – Valores de desvio padrão relativo (DPR) obtidos nas análises de repetibilidade e precisão intermediária dos analitos.

Congêneres	DPR (%)	
	Repetibilidade	Precisão intermediária
PCB 28	2,33	2,82
PCB 52	1,11	1,94
PCB 101	1,56	2,97
PCB 153	4,48	3,79
PCB 138	5,46	7,98
PCB 180	3,39	5,85

A avaliação da robustez foi realizada por meio da alteração do fluxo do gás de arraste e da temperatura da coluna, em  $\pm 10\%$ . Para cada nova condição, foram injetadas curvas analíticas na faixa de trabalho e recuperações em três diferentes níveis ( $0,025$ ;  $0,1$  e  $0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ). Nas variações da temperatura, a rampa de aquecimento foi modificada conforme

a Figura 5.15. Já o fluxo foi alterado para  $1,1 \text{ ml min}^{-1}$  (10% a mais), e para  $0,99 \text{ ml min}^{-1}$  (10% a menos). Os valores de recuperação e de DPR obtidos com essas alterações podem ser visualizados na Tabela 5.9.

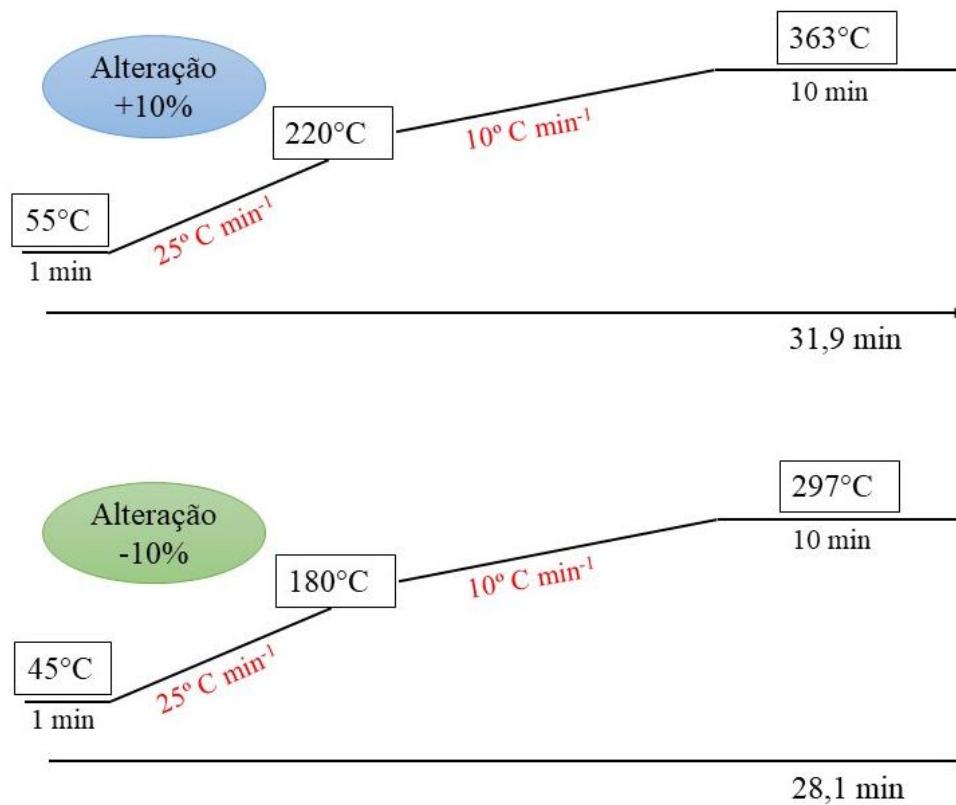


Figura 5.15 - Representação das rampas de temperatura da coluna que foram alteradas em  $\pm 10^\circ\text{C}$ .



Tabela 5.9 – Recuperações (%) e desvios padrões relativos (DPRs) (%) obtidos pelas variações da temperatura da coluna e do fluxo do gás de arraste.

Congênere	Concentração (µg ml-1)	Fluxo				Temperatura			
		10%		-10%		10%		-10%	
		Recup (%)	DPR (%)	Recup (%)	DPR (%)	Recup (%)	DPR (%)	Recup (%)	DPR (%)
PCB 28	0,025	82,34	3,24	73,79	4,03	68,13	1,96	70,24	1,33
	0,1	83,79	2,92	85,61	10,20	72,69	1,16	73,39	1,64
	0,5	99,06	1,20	76,61	1,97	72,91	1,03	72,67	2,13
PCB 52	0,025	75,59	1,97	78,08	3,22	71,68	1,67	71,11	1,89
	0,1	76,33	3,76	88,73	2,59	75,22	2,45	72,58	2,28
	0,5	88,80	1,96	91,47	1,90	78,73	1,12	76,05	1,39
PCB 101	0,025	76,08	0,74	78,60	4,26	72,30	1,82	81,83	1,75
	0,1	83,19	2,86	87,02	3,81	74,43	6,14	83,39	3,54
	0,5	101,37	0,82	90,23	2,86	77,75	1,51	80,37	1,11
PCB 153	0,025	76,92	7,76	85,44	3,35	70,24	1,79	69,33	2,04
	0,1	78,44	1,09	92,77	2,27	73,08	4,71	72,20,	1,96
	0,5	98,29	1,74	95,30	8,79	75,75	0,54	75,19	4,74
PCB 138	0,025	77,44	1,57	84,47	3,11	69,56	2,10	68,99	1,85
	0,1	74,50	1,03	91,97	2,18	73,95	1,24	70,43	1,13
	0,5	87,91	1,70	90,24	1,12	77,12	6,83	71,49	2,05
PCB 180	0,025	82,95	2,31	85,54	3,24	79,72	1,74	70,55	3,35
	0,1	89,27	4,15	92,87	2,13	84,61	0,87	73,44	9,32
	0,5	92,22	2,25	94,54	2,76	87,01	1,95	77,61	1,95

Para a variação do fluxo em +10%, as recuperações variaram entre 74,50 a 101,37%. Para a variação em -10%, as recuperações ficaram entre 73,79 a 95,30%. Para a elevação da temperatura em 10%, as recuperações obtidas ficaram entre 68,13 a 87,01%. Para a redução em 10%, as recuperações variaram entre 68,99 a 83,39%.

As variações de temperatura da coluna foram as alterações que mais impactaram a recuperação, pois resultaram em valores inferiores aos obtidos pela metodologia adotada. No entanto, com exceção dos valores que estão destacados em vermelho na tabela anterior, todas as demais recuperações foram aceitáveis (faixa entre 70 a 120%), demonstrando que o método é robusto. Ademais, a proximidade entre as repetições em cada nível de concentração, isto é, a precisão, foi confirmada pela obtenção de DPRs inferiores a 15% (RATH; MARTÍNEZ-MEJIA; SCHRÖDER, 2015).

Em suma, a metodologia desenvolvida para análise de PCBs produz respostas lineares na faixa de trabalho aplicada, sendo capaz de fornecer sinal analítico proporcional a concentração dos analitos em amostras de polímeros plásticos. Ela também é precisa, possui boa exatidão e se mostrou robusta frente às variações de temperatura e fluxo de gás de arraste.

### 5.4.3. Caracterização visual e identificação química das amostras

Um total de 419 partículas entre 1 a 5 mm foram contabilizadas (considerando os pontos P2 e P3). Conforme o gráfico da Figura 5.16, a maioria (65,87%) das partículas possuíam morfologia do tipo fragmentos, seguido por *pellets* (24,11%), filmes (5,49%) e fibras (4,53%). Os MPs do tipo espuma não foram considerados nesse estudo.

#### Categorias morfológicas dos MPs analisados

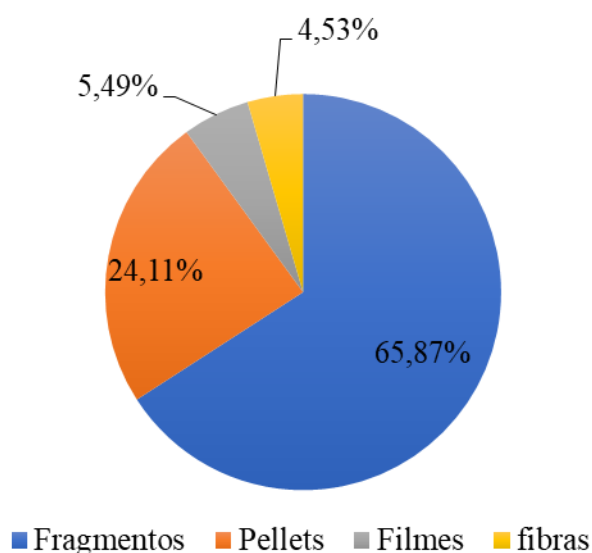


Figura 5.16 - Gráfico representativo das quantidades (em %) dos microplásticos analisados por categoria morfológica.

Com o objetivo de caracterizar visualmente os MPs coletados para a análise de PCBs nos pontos P2 e P3, algumas partículas foram submetidas a captura de imagem em estereomicroscópio óptico com câmera acoplada, obtendo -se assim, a Figura 5.17. A limpeza com água deionizada e pincel não foi eficiente para a remoção completa de matéria orgânica e incrustações presentes na superfície dos MPs, uma vez que essas partículas apresentaram muitas irregularidades e porosidades em suas superfícies.



Figura 5.17 – Exemplos de microplásticos coletados nas águas superficiais do rio Tietê através da rede de Plâncton.

Procedimentos mais agressivos (como oxidação da matéria orgânica com  $H_2O_2$ , ácidos, bases ou enzimas, por exemplo) não foram realizados devido ao risco de remoção dos analitos de interesse, os PCBs. Ainda, é importante mencionar que MPs do tipo espuma (poliestireno expandido, por exemplo) não foram considerados para a extração de PCBs, pois a adição de determinados solventes orgânicos a esses materiais, pode fazer com que eles sejam dissolvidos, o que comprometeria a etapa de extração.

Exemplos de fragmentos gerados pela moagem dos macroplásticos também foram submetidos a captura de imagem, e podem ser visualizados na Figura 5.18. A etapa de limpeza foi mais eficiente na remoção do material orgânico incrustado nesses materiais do que nos MPs, provavelmente devido a menor presença de irregularidades e porosidades em suas superfícies.



Figura 5.18 – Exemplos de macroplásticos após moagem em moinho criogênico.

A fim de confirmar a identidade química dos materiais analisados, isto é, se realmente são polímeros plásticos, algumas partículas foram selecionadas para obtenção de espectros de absorvância por FTIR-ATR. Todas as partículas analisadas geraram espectros característicos dos polímeros PE e, principalmente, PP.

A Figura 5.19 se refere a um espectro do polímero PP, gerado para um dos fragmentos de macroplásticos analisados. Segundo Jung et al. (2018), o espectro no infravermelho para o polímero PE apresenta: duas bandas entre  $2915$  e  $2945\text{ cm}^{-1}$  resultantes do estiramento da ligação C-H; bandas em  $1471$  e  $1461\text{ cm}^{-1}$ , ambas geradas pelo dobramento de  $\text{CH}_2$ ; banda em  $1377\text{ cm}^{-1}$ , referente ao dobramento de  $\text{CH}_3$ ; e as bandas em  $730$  e  $715\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao balanço de grupos  $\text{CH}_2$ .

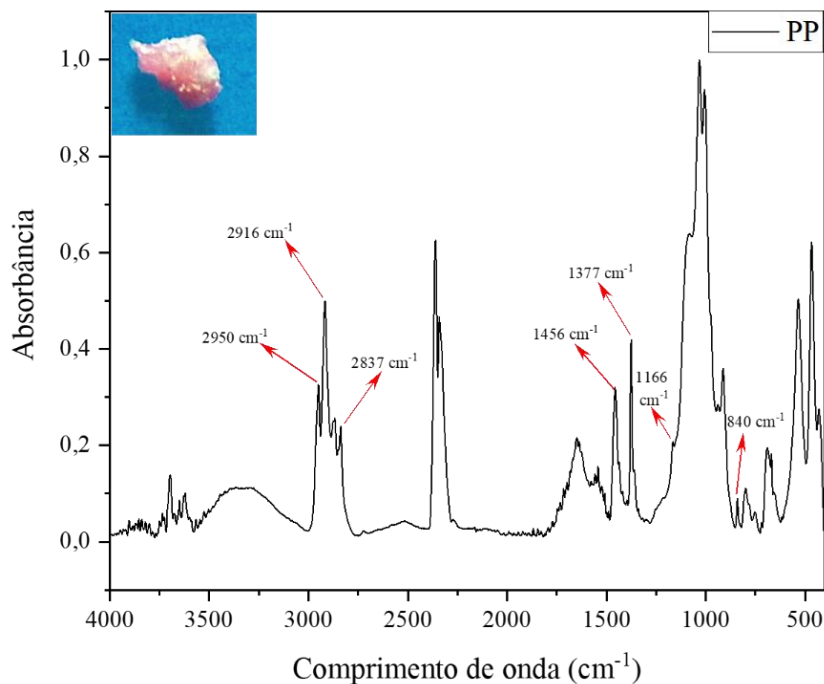


Figura 5.19 – Espectro de absorvância obtido na análise de um fragmento de macroplástico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

A Figura 5.20 ilustra o espectro no infravermelho gerado para uma das amostras de MPs, onde foram identificadas regiões de absorção características do polímero PE, que incluem: três bandas na região entre 2950 e 2837  $\text{cm}^{-1}$ , resultantes do estiramento da ligação C-H; as bandas em 1456 e 1377  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas dobramento dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente; banda de absorção em 1166  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao dobramento do grupo CH, ao balanço de metilas e ao estiramento de ligações C-C; banda em 840  $\text{cm}^{-1}$ , resultante do balanço de  $\text{CH}_2$  e do estiramento entre as ligações de C- $\text{CH}_3$ ; e uma banda em torno de 808  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao balanço de  $\text{CH}_2$  e ao estiramento entre a ligação C- $\text{CH}_3$ .

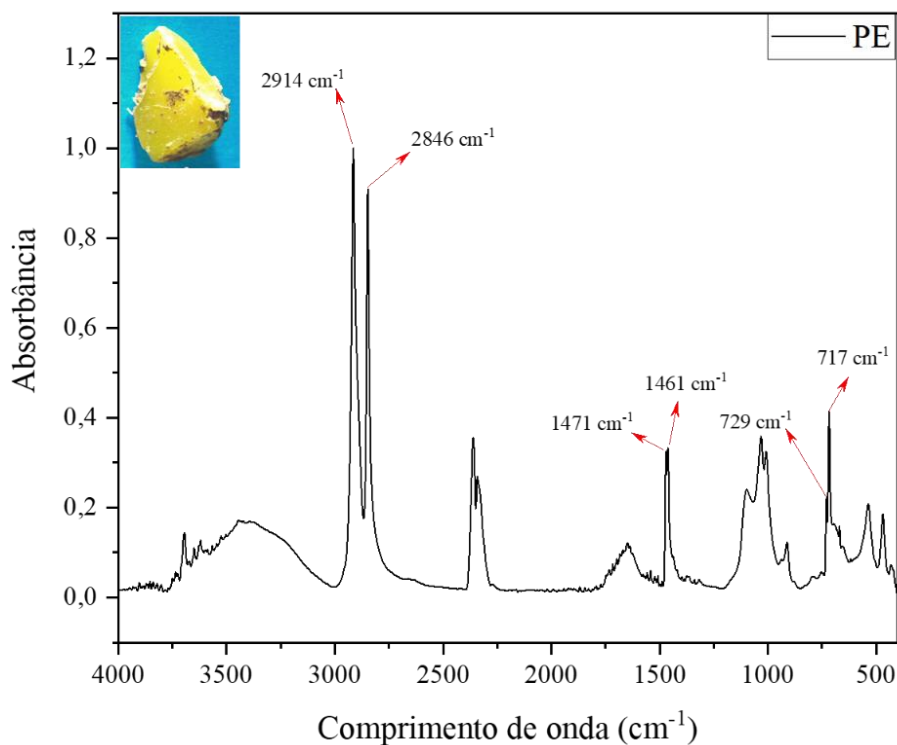


Figura 5.20 – Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra de microplástico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PE. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas.

Ao todo, 10 partículas foram analisadas (5 MPs e 5 fragmentos de macroplásticos gerados por moagem). Dos espectros gerados, 8 foram identificados como PP (5 macroplásticos e 3 MPs), 1 MP foi identificado como PE, e 1 MP não foi identificado. Este último espectro, Figura 5.21, possui algumas bandas características do polímero PP, entretanto, a presença de diversas bandas desconhecidas deixou dúvidas quanto a identidade química dessa partícula. As bandas desconhecidas podem estar relacionadas a presença de matéria orgânica residual na superfície da partícula, aditivos, mesclas de polímeros ou a modos vibracionais referentes a produtos da degradação do material, entre outros (OLIVATTO, 2017).

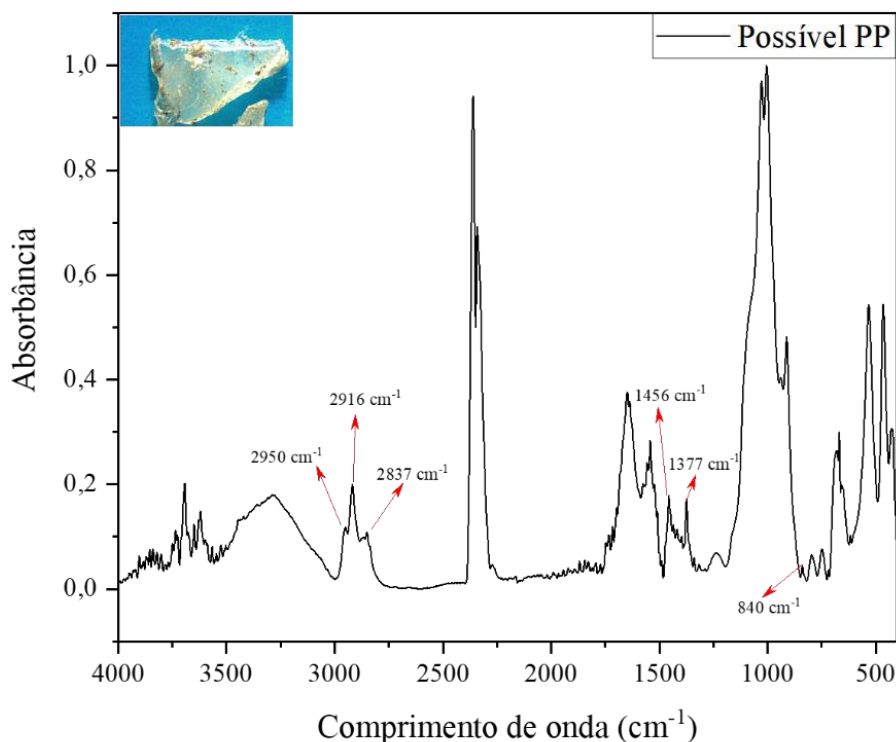


Figura 5.21 – Espectro de absorvância obtido na análise de uma amostra de microplástico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente a um material não identificado. As bandas indicadas em vermelho são características do polímero PP.

Com exceção do *pellet*, todos os MPs selecionados para a identificação química eram do tipo fragmentos (ou seja, partículas resultantes da degradação de macroplásticos). Corroborando com os resultados obtidos no capítulo anterior e também com o que foi relatado no estudo de Olivatto et al. (2019), essas categorias morfológicas geraram espectros característicos do PP e PE, o que pode estar diretamente relacionado com o alto consumo desses polímeros por diversos setores. É importante mencionar que o PP e o PE estão entre os polímeros plásticos de maior afinidade por moléculas orgânicas presentes na água (YU; MO; LUUKKONEN, 2021).

Os espectros das demais amostras estão apresentados nos apêndices deste capítulo (Apêndices A a G).

#### 5.4.4. Análise de bifenilas policloradas em micro e macroplásticos do rio Tietê

Para este estudo, foram realizadas duas campanhas de amostragem por período. A primeira campanha do período de seca foi realizada entre os dias 15 e 17 de setembro de 2020 (A) e a segunda entre os dias 30 e 01 de outubro de 2020 (B). A primeira campanha do período de cheias foi feita entre os dias 09 e 11 de março (A) e a segunda entre os dias 15 e

19 de março (B), ambas em 2021. Todas as coletas foram realizadas em dias ensolarados, com ausência de chuvas no momento da amostragem.

Nas Figuras 5.22 e 5.23 é possível visualizar as quantidades de chuva para cada ponto de coleta, nos períodos de seca e cheia, respectivamente. Os gráficos foram gerados pelo sistema SIBH.DAEE com base em dados coletados pelas estações pluviométricas ativas mais próximas de cada ponto, que são: 350660701A, Jardim Jungers, próximo ao P1; 1000236 localizado em Santana do Parnaíba, próximo ao P2; IAC – Tietê, localizado próximo ao P3; e 2248119, UHE Barra Bonita Barramento, próximo ao P4.

O maior registro de chuvas durante a seca não atingiu 15 mm e ocorreu no dia 22 de setembro de 2020, mais de uma semana antes da última coleta desse período. Na cheia houveram maiores frequências e quantidades de chuvas, chegando a mais de 35 mm no dia 6 de março de 2021.





Figura 5.22 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de secas, em 2020. Fonte: gerado pelo sistema SIBH.DAEE: <http://sibh.dae.sp.gov.br/chuva>.

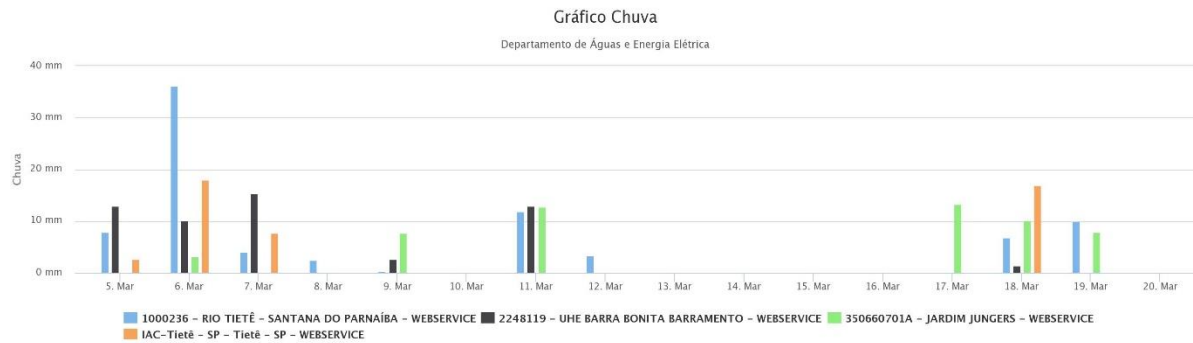


Figura 5.23 - Quantidade de precipitação (em mm) em cada posto para as coletas do período de cheias, em 2021. Fonte: gerado pelo sistema SIBH.DAEE: <http://sibh.dae.sp.gov.br/chuva>.

Com exceção do P1, todos os demais pontos continham elevada quantidade de resíduos sólidos nas margens do rio, como materiais plásticos, sapatos, brinquedos, troncos e folhas de árvores. Ainda é importante mencionar que, visualmente, o nível do rio Tietê estava mais alto nos dias de coleta durante a cheia (2021), em decorrência de maior ocorrência de chuvas nesse período.

As condições ambientais (como chuva, ventos e temperatura) e as características de uso e ocupação do solo são fatores relevantes para a dinâmica de contaminantes no meio aquático, visto que influenciam suas abundâncias, taxas de degradação, biodisponibilidade e transporte (HURSTHOUSE; KOWALCZYK, 2009). Por exemplo, o escoamento superficial gerado pelas chuvas pode alterar a entrada e a concentração de poluentes nos corpos d'água, enquanto a temperatura, por sua vez, é capaz de alterar as taxas de degradação (termodegradação) e influenciar o transporte de moléculas por meio da volatilização (LU; YUAN, 2019; XIA et al., 2020).

A ocorrência de MPs em ambientes aquáticos tem levantado preocupações acerca dos impactos para a biota, pois, além dos riscos físicos e biológicos, essas partículas são consideradas potenciais vetores de contaminantes orgânicos, visto que são capazes de sorver moléculas hidrofóbicas presentes no meio aquático, como PCBs, por exemplo (TANG et al., 2021).

No presente estudo, a ocorrência e as concentrações de PCBs em MPs e em macrolásticos coletados em diferentes trechos do rio Tietê foram avaliadas por meio de GC-MS. A GC-MS configura-se como uma das principais técnicas analíticas utilizadas na análise de poluentes orgânicos e semivoláteis em amostras de partículas de plástico (SANTANA-VIERA et al., 2021), pois permite detectar diversas moléculas simultaneamente e em baixas concentrações, na ordem de  $\mu\text{m g}^{-1}$  e  $\text{ng g}^{-1}$  (SANTOS; GALCERAN, 2003).

A análise de PCBs em macrolásticos foi realizada com o objetivo verificar a ocorrência de PCBs nos pontos em que não foi possível coletar quantidades adequadas de MPs, além disso, permitiram comparar a concentração e ocorrência de cada analito entre resíduos plásticos de diferentes tamanhos (os MPs, menores do que 5mm, e os macrolásticos que são maiores do que 2,5 mm). A metodologia adaptada para a extração pode ser aplicada para essas duas faixas de tamanho, visto que em ambos os casos, as amostras são homogeneizadas em moinho criogênico.

As Tabelas 5.10 e 5.11 apresentam os valores obtidos na determinação dos 6 congêneres de PCBs em amostras de MPs e macroplásticos por ponto de coleta, respectivamente. Os resultados foram expressos em termos de concentração média (em  $\text{ng g}^{-1}$  de amostra), juntamente com o desvio padrão das repetições. As duas campanhas de coleta durante cada período foram descritas como A e B. Destaca-se que as amostras B de MPs do período de cheias foram perdidas durante a etapa de moagem em moinho criogênico (os tubos do moinho quebraram durante o procedimento).

Tabela 5.10 - Concentrações médias individuais e totais (em  $\text{ng g}^{-1}$  de amostra) das bifenilas policloradas (PCBs) encontradas nos microplásticos durante coletas na seca (setembro/outubro 2020) e na cheia (março 2021).

Congêneres ( $\text{ng g}^{-1}$ )	Ponto de coleta	Seca (2020)		Cheia (2021)	
		A	B	A	B
<b>PCB 28</b>	P2	n.d.	n.d.	n.d.	a.p.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	a.p.
<b>PCB 52</b>	P2	n.d.	n.d.	$30,18 \pm 0,22$	a.p.
	P3	$16,65 \pm 0,28^*$	$27,18 \pm 1,21$	$30,54 \pm 0,14$	a.p.
<b>PCB 101</b>	P2	$19,01 \pm 0,72^*$	n.d.	$20,48 \pm 0,13$	a.p.
	P3	$12,91 \pm 0,21^*$	$15,58 \pm 0,12^*$	$10,79 \pm 0,63^*$	a.p.
<b>PCB 153</b>	P2	$13,11 \pm 0,52^*$	n.d.	$23,09 \pm 0,16$	a.p.
	P3	$13,15 \pm 0,10^*$	$42,10 \pm 0,31$	$30,74 \pm 0,12$	a.p.
<b>PCB 138</b>	P2	$17,92 \pm 0,13^*$	$9,64 \pm 0,24^*$	$31,17 \pm 0,39$	a.p.
	P3	$33,31 \pm 0,82$	$53,01 \pm 0,31$	$31,24 \pm 0,33$	a.p.
<b>PCB 180</b>	P2	$19,02 \pm 0,24^*$	$10,89 \pm 0,48^*$	$28,20 \pm 0,35$	a.p.
	P3	$19,05 \pm 0,11^*$	$33,29 \pm 0,18$	$19,37 \pm 0,84^*$	a.p.
<b><math>\Sigma 6</math> PCBs</b>	P2	69,06	20,53	133,12	a.p.
	P3	95,07	129,06	122,68	a.p.

P2= Santana do Parnaíba - SP. P3= Tietê - SP.

n.d.= Substância não detectada ou menor do que o LD.

a.p.= Amostra perdida durante processo de moagem criogênica.

\*= Substância quantificada após fortificação a  $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

Tabela 5.11 - Concentrações médias individuais e totais (em ng g<sup>-1</sup> de amostra) das bifenilas policloradas (PCBs) encontradas nos macroplásticos durante coletas na seca (setembro 2020) e na cheia (março 2021).

Congêneres	Ponto de coleta	Seca (2020)		Cheia (2021)	
		A	B	A	B
<b>PCB 28</b> (ng g <sup>-1</sup> )	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>PCB 52</b> (ng g <sup>-1</sup> )	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P4	n.d.	n.d.	24,98 ± 1,34	n.d.
<b>PCB 101</b> (ng g <sup>-1</sup> )	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>PCB 153</b> (ng g <sup>-1</sup> )	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>PCB 138</b> (ng g <sup>-1</sup> )	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	28,76 ± 0,48
	P4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>PCB 180</b> (ng g <sup>-1</sup> )	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	12,23 ± 0,83 *
	P4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Σ6 PCBs</b>	P1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	P3	n.d.	n.d.	n.d.	40,99
	P4	n.d.	n.d.	24,98	n.d.

P1 = Biritiba Mirim – SP.; P2 = Santana do Parnaíba - SP; P3 = Tietê - SP.; e P4 = Anhembi – SP.

n.d.= Substância não detectada ou menor do que o LD.

\*= Substância quantificada após fortificação a 0,1 µg ml<sup>-1</sup>.

Os PCBs foram detectados e quantificados tanto nos MPs quanto nos macroplásticos coletados no rio Tietê. O PCB 28 é o único congêneres que não foi encontrado em nenhuma das amostras. Nos pontos em que os valores ficaram abaixo do LD, as substâncias foram fortificadas a 0,1 µg ml<sup>-1</sup> para possibilitar a quantificação em uma nova corrida cromatográfica.

Com relação aos MPs, as concentrações individuais de PCBs variaram entre  $9,64 \pm 0,24$  a  $53,01 \pm 0,31$  ng g<sup>-1</sup>. Os PCBs 138 e 180 foram encontrados em todas as amostras. No P3, com exceção do PCB 28, todos os demais homólogos de PCBs foram detectados, em ambos os períodos de amostragem e em concentrações que variaram de  $10,79 \pm 0,63$  a  $53,01 \pm 0,31$  ng g<sup>-1</sup>. No P2, os PCBs 52, 101 e 153 não foram detectados somente nas amostras da coleta B do período de seca, e as concentrações dos PCBs encontrados nesse ponto variaram entre  $9,64 \pm 0,24$  a  $31,17 \pm 0,39$  ng g<sup>-1</sup>, considerando todas as amostragens.

Quanto aos macrolásticos, somente os PCBs 52, 138 e 180 foram encontrados e apenas nas amostras do período de cheia (nos pontos P2 e P4), em concentrações que variaram de  $12,23 \pm 0,83$  a  $28,76 \pm 0,48$  ng g<sup>-1</sup>.

As concentrações totais dos PCBs, isto é, considerando a soma da média das concentrações individuais de cada congêner, variaram entre 20,53 a 133,12 ng g<sup>-1</sup> para MPs e entre 24,98 a 40,99 ng g<sup>-1</sup> para os macrolásticos.

Na literatura, as concentrações de PCBs em MPs de amostras ambientais variam bastante, conforme pode ser observado na Tabela 5.12. Poucos estudos da ocorrência de PCBs em MPs de rios foram encontrados, dentre os quais dois estão apresentados na tabela abaixo para uma comparação mais adequada entre os resultados aqui obtidos. A concentração de MPs encontrada no presente estudo está dentro das faixas relatadas na literatura para rios e pode ser considerada elevada, pois nesses ambientes, altas concentrações de matéria orgânica e outras partículas naturais (como madeira, biochar, carvão e sedimento) competem por meio de interações hidrofóbicas pela sorção de contaminantes orgânicos, tais como os PCBs (BECKINGHAM; GHOSH, 2017).

Tabela 5.12 – Concentrações de bifenilas policloradas (PCBs) em microplásticos relatadas em outros estudos.

<b>Matriz de amostragem</b>	<b>Morfologia das partículas</b>	<b>Técnica analítica</b>	<b>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Rio Tietê, Brasil	MPs (Fragmentos, <i>pellets</i> , filmes e fibras); Macroplásticos	Extração por sonificação e identificação por GC-MS	20,53 a 133,12 (MPs); e 24,98 a 40,99 (macroplásticos)	Presente estudo
Praias das ilhas de Tóquio	<i>Pellets</i>	Extração por soxhlet e identificação por GC-ECD	<28 a 2300	Endo et al. (2005)
Rio Ofanto, Itália	<i>Pellets</i> e fragmentos	Extração por ASE e identificação por GC-MS	0,54 a 15,3	Campanale et al. (2020)
Praias na costa do Golfo Pérsico, Irã	<i>Pellets</i>	Extração por imersão em hexano e identificação por GC-MS	<10 a 624	Alidoust et al. (2021)
Aves marinhas, Brasil	Fragmentos e <i>pellets</i>	Extração por soxhlet e identificação por GC-MS	491 ( <i>pellets</i> ); 243 a 418 (fragmentos)	Colabuono; Taniguchi; Montone (2010)
Praias da costa de Portugal	<i>Pellets</i>	Extração por imersão em hexano e identificação por GC-MS	10 a 310	Mizukawa et al. (2013)
Praias do litoral de São Paulo, Brasil	<i>Pellets</i>	Extração por soxhlet e identificação por GC-MS	3,41 a 7554	Taniguchi et al. (2016)
Praias de Ilhas remotas no Oceano Pacífico, Atlântico e Índico	<i>Pellets</i>	Extração por imersão em hexano e identificação por GC-MS	0,1 a 9,9	Heskett et al. (2012)
Delta do Rio das Pérolas, China	Microplásticos primários e secundários	Extração por ASE e identificação por GC-MS	1,86 a 456	Mai et al. (2020)
Praias da costa da Austrália	<i>Pellets</i>	Extração por imersão em hexano e identificação por GC-ECD	0,1 a 294	Yeo et al. (2015)

Mesmo com a proibição do uso de PCBs desde 2001 pela Convenção de Estocolmo, essas substâncias ainda podem ser encontradas nos diversos compartimentos ambientais, principalmente em fases orgânicas e tecidos (WANG et al., 2020). De acordo com Rios et al. (2007), ao menos metade de todos os PCBs já produzidos ainda se encontram

armazenadas em depósitos ou em uso, principalmente em equipamentos elétricos antigos (JING; FUSI; KJELLERUP, 2018). Dessa maneira, existem grandes reservas dessas substâncias com potencial de serem liberadas no meio ambiente, seja através de vazamentos ou pelo descarte inadequado de transformadores e outros dispositivos. Ainda, Eggleton e Thomas (2004) destacam a contínua migração de PCBs presentes em sedimentos e em solos contaminados para a fase aquosa, onde esses contaminantes interagem com a biota e as partículas orgânicas naturais (matéria orgânica, carvão, etc) e sintéticas (por exemplo, os MPs), em decorrência de sua natureza hidrofóbica.

Os pontos de amostragem desse estudo estão localizados em trechos do rio Tietê com diferentes níveis de qualidade d'água. Ao longo do rio, o grau de qualidade das águas é diretamente influenciado pelas características de uso e ocupação do solo, pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais e pela descaracterização do curso natural em função de obras de retificação e canalização (JORGE, 2012).

O rio Tietê atravessa regiões altamente industrializadas na região metropolitana de São Paulo, onde podem estar presentes as principais fontes e vias de entradas de PCBs para esse corpo d'água. O P2 e o P3 estão localizados próximos a esses locais, justificando assim a ocorrência de PCBs nos MPs e macrolásticos coletados nos referidos pontos. No ponto P1, inicia-se o processo de degradação do Tietê, no entanto, a qualidade da água ainda é boa (BARRELLA; PETRERE JUNIOR, 2003). O P4 localiza-se em uma região em que a qualidade das águas começa a melhorar (FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, 2021), assim, a ocorrência de PCBs em macrolásticos provenientes nesse ponto pode ser explicada pela capacidade de transporte a longas distâncias tanto dos PCBs, quanto dos materiais plásticos.

A distribuição média dos PCBs detectados nos MPs e nos macrolásticos pode ser observada nos gráficos das Figuras 5.24 e 5.25. A partir desses gráficos não é possível observar uma tendência entre as concentrações por ponto amostral ou por analito, provavelmente devido ao reduzido tamanho amostral.

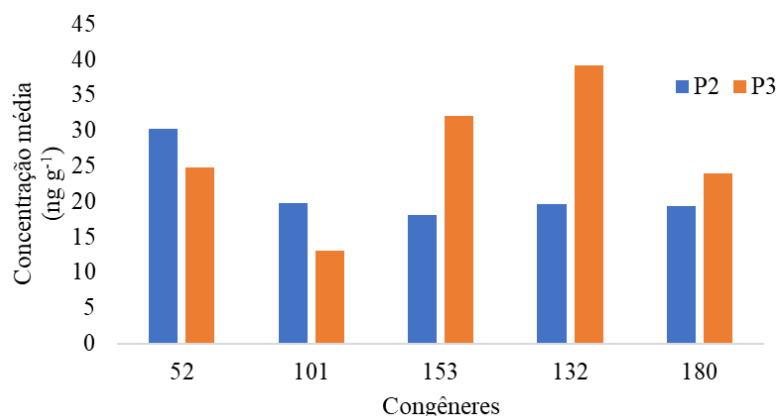


Figura 5.24 - Distribuição média de cada congêneres de bifenila policlorada (PCB) detectado nos microplásticos.

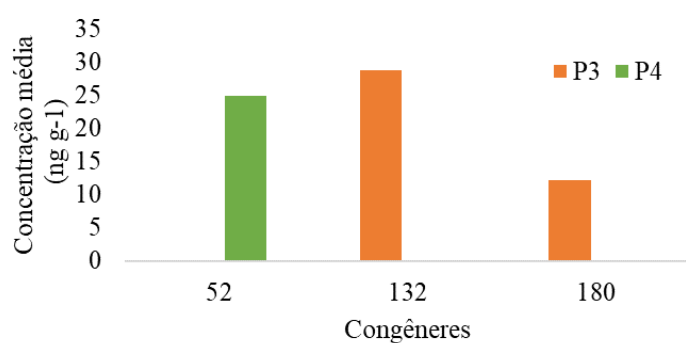


Figura 5.25 - Distribuição média de cada congêneres de bifenila policlorada (PCB) detectado nos macroplásticos.

Os PCBs 138 e 153 são compostos isômeros e possuem 6 cloros em suas moléculas. Conforme as figuras acima (5.24 e 5.25), estes foram os congêneres encontrados em maiores concentrações, corroborando com os estudos de Colabuono, Taniguchi e Montone (2010) e Rios et al. (2007), nos quais as hexaclorobifenilas estiveram entre os tipos de PCBs mais abundantes em amostras ambientais de MPs.

O comportamento dos PCBs no ambiente é influenciado por aspectos ambientais e por suas propriedades como pressão de vapor e solubilidade em água, por exemplo. Em geral, congêneres menos clorados possuem maior pressão de vapor e maior solubilidade quando comparados com os congêneres mais clorados, os quais apresentam menores afinidades por fases aquosas (PENTEADO; VAZ, 2001). Essas diferenças são importantes para explicar a ocorrência e a persistência de cada congêneres individualmente, bem como para elucidar a interação de sorção entre essas moléculas e os MPs.



Com exceção de algumas amostras, a maioria das concentrações de PCBs foram superiores em MPs quando comparado com os macroplásticos, o que pode ser justificado por alguns fatores (CASTRO; SILVA; ARAÚJO, 2018), incluindo:

- I) Capacidade de sorção inversamente proporcional ao tamanho das partículas, isto é, os MPs apresentam maiores área superficiais específicas do que os macroplásticos;
- II) Rugosidades de superfície, presença de porosidades e cavidades mais pronunciadas em MPs devido aos processos de degradação;
- III) Maior exposição ambiental, visto que MPs de origem secundária (como fragmentos e filmes) podem já estar no ambiente há muito mais tempo do que os macroplásticos.

A vista de que os organismos aquáticos ingerem MPs por vias diretas (quando confundem com alimentos) e indiretas (transferência pela cadeia alimentar), alguns autores discutem se os poluentes sorvidos nessas partículas podem ser liberados para os tecidos em decorrência dos processos digestivos, provocando bioacumulação (SANTANA-VIERA et al., 2021). Por exemplo, Teuten et al. (2009) observaram aumento na bioacumulação de PCBs em filhotes de aves aquáticas (*Calonectris leucomelas*) após a ingestão de MPs contendo poluentes em concentrações de 51 a 562 ng g<sup>-1</sup>. Em contrapartida, Devriese et al. (2017) relataram que a exposição de lagostim (*Nephrops norvegicus*) a MPs virgens de PE contaminados com PCBs, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) e éteres difenílicos polibromados (PBDEs, do inglês *Polybrominated Diphenyl Ethers*) não resultaram em um aumento significativo de bioacumulação desses contaminantes.

As contradições encontradas nesses estudos ocorrem em virtude das características intrínsecas de cada organismo teste, da dificuldade em simular condições reais e pela complexidade dos mecanismos de sorção entre MPs e poluentes orgânicos (LOHMANN, 2017), mecanismos esses que são regidos pelo conjunto de propriedades físico-química de ambos os contaminantes e por fatores ambientais como salinidade, temperatura, pH, força iônica, matéria orgânica dissolvida, entre outros (WANG et al., 2020).

Além do potencial como vetores de poluentes orgânicos em organismos, a associação entre MPs é também preocupante em função dos efeitos sinérgicos, aditivos ou antagônicos que pode oferecer para a biota aquática (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020), como alterações nas taxas de sobrevivência, crescimento, desregulação endócrina e inibição de desempenho predatório, por exemplo (ROCHMAN et al., 2014).

Na base de dados da *web of Science*, apenas um estudo acerca da ocorrência de MPs no rio Tietê foi encontrado. Esse estudo, publicado recentemente por Urbanski et al. (2020), revelou a presença de MPs no trato gastrointestinal de peixes da espécie *Prochilodus lineatus* coletados no rio Tietê, em um trecho localizado entre os municípios de Laranjal paulista e Anhembi-SP. A espécie de peixe amostrada trata-se de um importante recurso pesqueiro para os moradores da região, de maneira que a presença de MPs contaminados nesses organismos pode ainda representar riscos para a saúde humana.

Considerando-se os riscos de ingestão de MPs pela biota aquática, bem como o potencial dessas partículas em desorver poluentes orgânicos no interior de organismos, mais investigações precisam ser realizadas, tanto para melhorar a compreensão da dinâmica, quanto para avaliar os reais impactos desses contaminantes. Vale destacar que os resultados apresentados aqui são as primeiras evidências da presença de poluentes orgânicos associados a MPs no rio Tietê e representam um importante passo para avaliar o cenário da contaminação por MPs em rios brasileiros.

## 5.5. CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou determinar a ocorrência e as concentrações de seis congêneres de PCBs em MPs e macroplásticos coletados nas águas superficiais do rio Tietê.

A metodologia analítica validada para a análise de PCBs em partículas de plástico por meio de GC-MS se mostrou simples e eficiente, visto que apresenta parâmetros de desempenho adequados, demanda menor tempo de preparo e menor volume de solventes quando comparada com métodos mais consolidados como o soxhlet,

Com exceção do PCB 28, todos os demais congêneres foram encontrados em algumas amostras. Quando comparado com outros estudos em sistemas de água doce, as concentrações totais de PCBs encontradas são elevadas, sobretudo nos MPs.

As principais categorias morfológicas de MPs coletadas para essa análise foram fragmentos, filmes, *pellets* e fibras. A análise por FTIR-ATR permitiu realizar a identificação química das partículas analisadas, revelando que PP e PE são os polímeros predominantes.

Devido a importância e aos diversos usos das águas do rio Tietê ao longo de seu trajeto, a presença de MPs e PCBs é preocupante e aponta para a necessidade de melhorias na gestão de resíduos sólidos e no tratamento dos efluentes domésticos e industriais.

A presença de poluentes orgânicos como PCBs sorvidos em MPs é um tema de bastante interesse, visto que ainda existem muitas dúvidas com relação aos impactos que a associação entre esses contaminantes pode oferecer para a biota aquática e também aos potenciais riscos para a

saúde humana. Diante disso, espera-se que esse trabalho possa contribuir para a compreensão do atual cenário de contaminação de MPs e PCBs no Brasil e no mundo, e que os resultados aqui apresentados possam ajudar na conscientização acerca dos impactos gerados pela disposição inadequada de resíduos sólidos.

## Referências

ALIDOUST, M. et al. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons, hopanes, and polychlorinated biphenyls in the Persian Gulf in plastic resin pellets. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, art. 112052, 2021.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis**. Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis. Washington, DC, 2002.

ATEIA, M. et al. Sorption behavior of real microplastics (MPs): Insights for organic micropollutants adsorption on a large set of well-characterized MPs. **Science of the Total Environment**, v. 720, art. 137634, 2020.

BARRELLA, W.; PETRERE JUNIOR, M. Fish community alterations due to pollution and damming in Tietê and Paranapanema rivers (Brazil). **River Research and Applications**, v. 19, n. 1, p. 59–76, 2003.

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, p. 1656–1666, 2016.

BECKINGHAM, B.; GHOSH, U. Differential bioavailability of polychlorinated biphenyls associated with environmental particles: Microplastic in comparison to wood, coal and biochar. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 150–158, 2017.

CAMPANALE, C. et al. A Relevant Screening of Organic Contaminants Present on Freshwater and Pre-Production Microplastics. **Toxics**, v. 8, n. 4, art. 100, 2020.

CASTRO, R. O.; SILVA, M. L. DA; ARAÚJO, F. V. DE. Review on microplastic studies in Brazilian aquatic ecosystems. **Ocean & Coastal Management**, v. 165, p. 385–400, 2018.

COLABUONO, F. I. **Poluentes orgânicos persistentes e ingestão de plásticos em albatrozes e petréis (Procellariiformes)**. 2011. 202 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

COLABUONO, F. I.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 4, p. 630–634, 2010.

CORTESE, M. et al. Compensate for or Minimize Matrix Effects? Strategies for Overcoming Matrix Effects in Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Technique: A Tutorial Review. **Molecules**, v. 25, n. 13, art. 3047, 2020.

COSTA JUNIOR, I. L. et al. Optimisation of caffeine and antidepressants extraction from sediments and sewage sludge using experimental designs. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 97, n. 10, p. 935–948, 2017.

DAVID, F.; KLEE, M. S. **GC/MS Analysis of PCBs in Waste Oil Using the Backflush Capability of the Agilent QuickSwap Accessory**. Santa Clara, CA: Agilent Technologies, 2007. 6 p.

DESFORGES, J. P. W.; GALBRAITH, M.; ROSS, P. S. Ingestion of microplastics by zooplankton in the northeast Pacific Ocean. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, p. 320-330, 2015.

DEVRIESE, L. I. et al. Bioaccumulation of PCBs from microplastics in Norway lobster (*Nephrops norvegicus*): An experimental study. **Chemosphere**, v. 186, p. 10–16, 2017.

EGGLETON, J.; THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 973–980, 2004.

ENDO, S. et al. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 10, p. 1103–1114, 2005.

ERICKSON, M. D.; KALEY, R. G. Applications of polychlorinated biphenyls. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 2, p. 135–151, 2011.

EVAGELISTA, P. A. et al. Optimization of a methodology for simultaneous determination of four antidepressants present in fresh water by high efficiency liquid chromatography. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 24, e8, 2020.

FARRELL, P.; NELSON, K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.) **Environmental Pollution**, v.177, p. 1-3, 2013.

FELIX, F. F.; NAVICKIENE, S.; DÓREA, H. S. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) como indicadores da qualidade dos solos. **Revista da Fapese**, v. 3, n. 2, p. 39-62, 2007.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. **Validação de métodos analíticos do Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011. 52 p.

FRIAS, J. et al. Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. In: JPI-Oceans Baseman Project. **WP4 Sampling methodologies for microplastics in the marine environment**: standardisation, suitability and intercomparison. Brussels, Belgium: JPI-Oceans, 2018. 33 p. (Technical Report).

GALAFASSI, S.; NIZZETO, L.; VOLTA, P. Plastic sources: a survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. **Science of the Total Environment**, v. 693, art. 133499, 2019.

HAHLADAKIS, J. N. et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179–199, 2018.

HESKETT, M. et al. Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 445–448, 2012.

HORTON, A.A.; WALTON, A.; SPURGEON, D.J.; LAHIVE, E.; SVENDSEN, C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 127–141, 2017.

HÜFFER, T.; HOFMANN, T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 194–201, 2016.

HURSTHOUSE, A.; KOWALCZYK, G. Transport and dynamics of toxic pollutants in the natural environment and their effect on human health: Research gaps and challenge. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 31, n. 2, p. 165–187, 2009.

EUROPEAN MEDICINES AGENCY - EMA. **ICH Q2 (R1) Validation of analytical procedures**: text and methodology. London, 2005.

INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. Documento de caráter orientativo. rev. 05. Brasília, DF: INMETRO, Coordenação Geral de Acreditação, 2016. 31 p. (DOQ-CGCRE-008).

JANG, M. et al. Styrofoam Debris as a Source of Hazardous Additives for Marine Organisms. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 10, p. 4951–4960, 2016.

JING, R.; FUSI, S.; KJELLERUP, B. V. Remediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Contaminated Soils and Sediment: State of Knowledge and Perspectives. **Frontiers in Environmental Science**, 2018. doi:10.3389/fenvs.2018.00079

JORGE, J. Rios e Saúde na Cidade de São Paulo, 1890-1940. **História e Perspectivas**, n. 47, p. 103–124, 2012.

KATAOKA, R. et al. Biodegradation of dieldrin by a soil fungus isolated from a soil with annual endosulfam applications. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6343–6349, 2010.

KELLY, B.C. et al. Food web-specific biomagnifications of persistent organic pollutants. **Science**, v. 317, n. 5835, p. 236-239, 2007.

KOELMANS, A. A. et al. Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 7, p. 3315–3326, 2016.

LALLAS, P. L. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. **American Journal of International Law**, v. 95, n. 3, p. 692–708, 2001.

LAZZARI, E. et al. Evaluation of the matrix effect in the quantitative bio-oil analysis by gas chromatography. **Fuel**, v. 290, art. 119866, 2021.

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

LIU, X. et al. Hydrophobic sorption behaviors of 17beta-Estradiol on environmental microplastics. **Chemosphere**, v. 226, p. 726-735, 2019.

LLORCA, M. et al. Adsorption and desorption behaviour of polychlorinated biphenyls onto microplastics' surfaces in water/sediment systems. **Toxics**, v. 8, n. 3, art. 59, 2020.

LOHMANN, R. Microplastics are not important for the cycling and bioaccumulation of organic pollutants in the oceans - but should microplastics be considered POPs themselves? **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 460–465, 2017.

LONG, M. et al. Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: impact on their respective fates Marine. **Chemistry**, v 175, p. 39-46, 2015.

LU, J.; YUAN, F. The effect of temperature and precipitation on the leaching of contaminants from Ballangen tailings deposit, Norway. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 231, p. 75–89, 2019.

MA, H. et al. Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences. **Environmental Pollution**, v. 261, art. 114089, 2020.

MAI, L. et al. Plastics Are an Insignificant Carrier of Riverine Organic Pollutants to the Coastal Oceans. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 24, p. 15852–15860, 2020.

MEIRE, R.O. et al. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Permanente no Sudoeste brasileiro. In: PARQUE NACIONAL DA SERRA DOS ÓRGÃOS. **Ciência e conservação na Serra dos Órgãos**. Teresópolis, RJ: ICMBio, 2007. p. 257-267.

MENÉNDEZ-PEDRIZA, A.; JAUMOT, J. Interaction of environmental pollutants with microplastics: A critical review of sorption factors, bioaccumulation and ecotoxicological effects. **Toxics**, v. 8, n. 2, art. 40, 2020.

MERCK. **Propriedades de PCBs**. Darmstadt, Alemanha, 2021. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/35601?gclid=CjwKCAiA0KmPBhBqEiwAJqKK49yCMBYb2mpcPu-20U8vSjImFseip39Ii0gdjEfn38BgQGmoYOv87xoCgasQAvD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/35601?gclid=CjwKCAiA0KmPBhBqEiwAJqKK49yCMBYb2mpcPu-20U8vSjImFseip39Ii0gdjEfn38BgQGmoYOv87xoCgasQAvD_BwE)> Acesso em: 13 dez. 2021.

MIZUKAWA, K. et al. Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1, p. 296–302, 2013.

OGUNOLA, O. S.; ONADA, O. A.; FALAYE, A. E. Mitigation measures to avert the impacts of plastics and microplastics in the marine environment (a review). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 10, p. 9293–9310, 2018.

OLIVATTO, P. G. **Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara**. 2017. 155 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Department de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastic contamination in surface waters in guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 157-162, 2019.

PASCALL, M. A. et al. Uptake of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from an Aqueous Medium by Polyethylene, Polyvinyl Chloride, and Polystyrene Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 164–169, 2005.

PENG, J.; WANG, J.; CAI, L. Current understanding of microplastics in the environment: occurrence, fate, risks, and what we should do. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 476-482, 2017.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390–398, 2001.

PINHO, G. P. et al. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 987–995, 2009.

POSSATTO, F. E. et al. Plastic debris ingestion by marine catfish: an unexpected fisheries impact. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 5, p. 1098-1102, 2011.

RATH, S.; MARTINEZ-MEJIA, M. J.; SCHRÖDER, C. H. K. Considerations and practical implications of the guide for validation and analytical quality control of drugs in feed and veterinary drugs. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 697-708, 2015.

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.

ROCHMAN, C. M. et al. Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 1646–1654, 2013a.

ROCHMAN, C. M. et al. Polystyrene Plastic: A Source and Sink for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Marine Environment. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 24, p. 13976–13984, 2013b.

ROCHMAN, C. M et al. Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 656-661, 2014.

ROVIRA, J. et al. Environmental monitoring of metals, PCDD/Fs and PCBs as a complementary tool of biological surveillance to assess human health risks. **Chemosphere**, v. 80, n. 10, p. 1183–1189, 2010.

RUMMEL, C. D. et al. Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 4, n. 7, p. 258–267, 2017.

RUTKOWSKA, E.; ŁOZOWICKA, B.; KACZYŃSKI, P. Three approaches to minimize matrix effects in residue analysis of multiclass pesticides in dried complex matrices using gas chromatography tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 279, p. 20-29, 2019.

SANTANA-VIERA, S. et al. Organic pollutants adsorbed on microplastics: Analytical methodologies and occurrence in oceans. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 29, e00114, 2021b.

SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, n. 1–2, p. 125–151, 2003.

SISINNO, C. L. S. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, v. 19, n. 2, p. 671-676, 2003.

TANG, Y. et al. A review: Research progress on microplastic pollutants in aquatic environments. **Science of the Total Environment**, v. 766, art. 142572, 2021.

TANIGUCHI, S. et al. Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along the coast of the state of São Paulo, southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1, p. 87–94, 2016.

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, p. 2027–2045, 2009.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at sea: where is all the plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838, 2004.



UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME - UNEP. **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)**. Disponível em: <<http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>>. Acesso em: 28 dez. 2021.

US EPA. **Quality criteria for water**. Washington, DC, 1986. (EPA 440/5-86-001).

URBANSKI, B. Q. et al. First record of plastic ingestion by an important commercial native fish (*Prochilodus lineatus*) in the middle tietê river basin, southeast Brazil. **Biota Neotropica**, v. 20, n. 3, p. 1–6, 2020.

VELZEBOER, I.; KWADIJK, C. J. A. F.; KOELMANS, A. A. Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 9, p. 4869-4876, 2014.

WAGNER, M.; LAMBERT, S. (eds.). **Freshwater microplastics**. Cham: Springer, 2018. (The Handbook of Environmental Chemistry, v. 58).

WANG, T. et al. Interactions between microplastics and organic pollutants: Effects on toxicity, bioaccumulation, degradation, and transport. **Science of the Total Environment**, v. 748, art. 142427, 2020.

WU, P. et al. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, art. 109612, 2019.

XIA, W. et al. Rainfall is a significant environmental factor of microplastic pollution in inland waters. **Science of The Total Environment**, v. 732, art. 139065, 2020.

YEO, B. G. et al. POPs monitoring in Australia and New Zealand using plastic resin pellets, and International Pellet Watch as a tool for education and raising public awareness on plastic debris and POPs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 137–145, 2015.

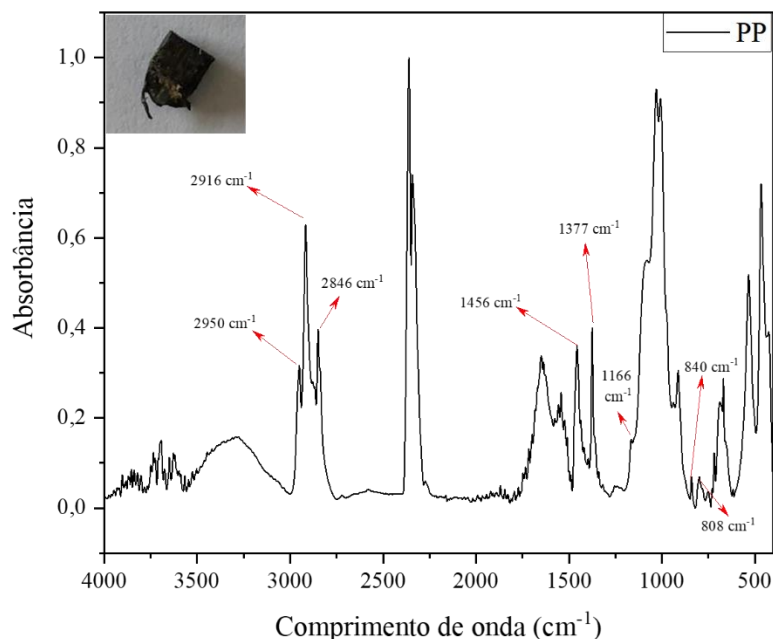
YU, Y.; MO, W. Y.; LUUKKONEN, T. Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review. **Science of the Total Environment**, v. 797, art. 149140, 2021.

ZHANG, Y. et al. Global trends and prospects in microplastics research: a bibliometric analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, art. 123110, 2020.

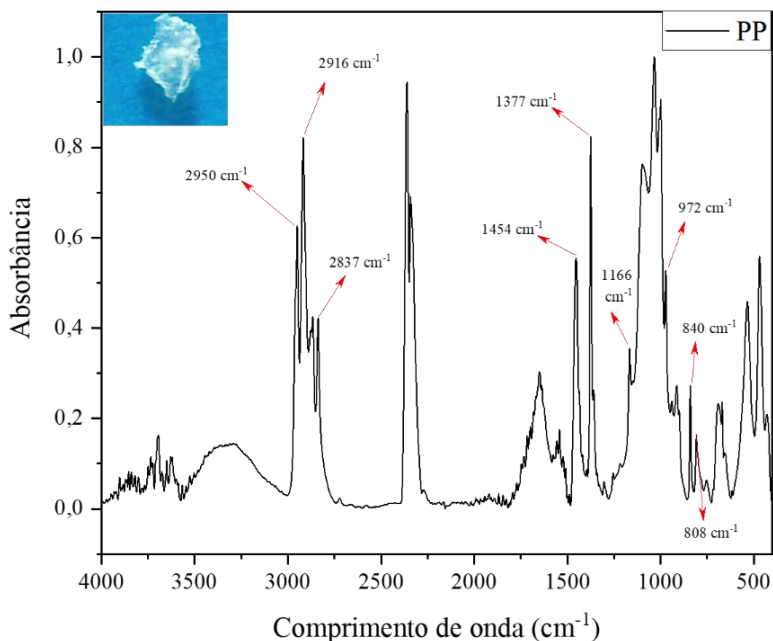


## APÊNDICES

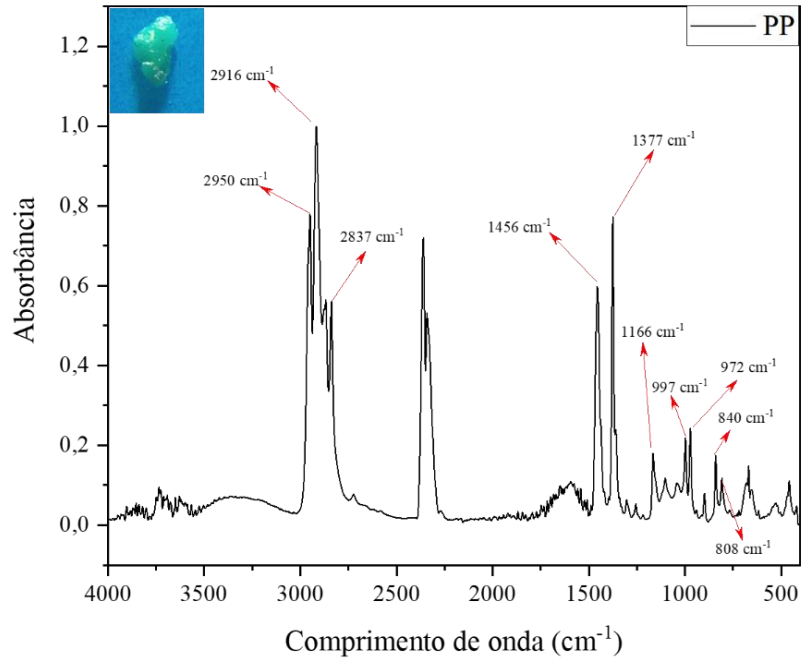
**Apêndice A** - Espectro de absorvância obtido na análise de um fragmento de macropolásticos preto rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



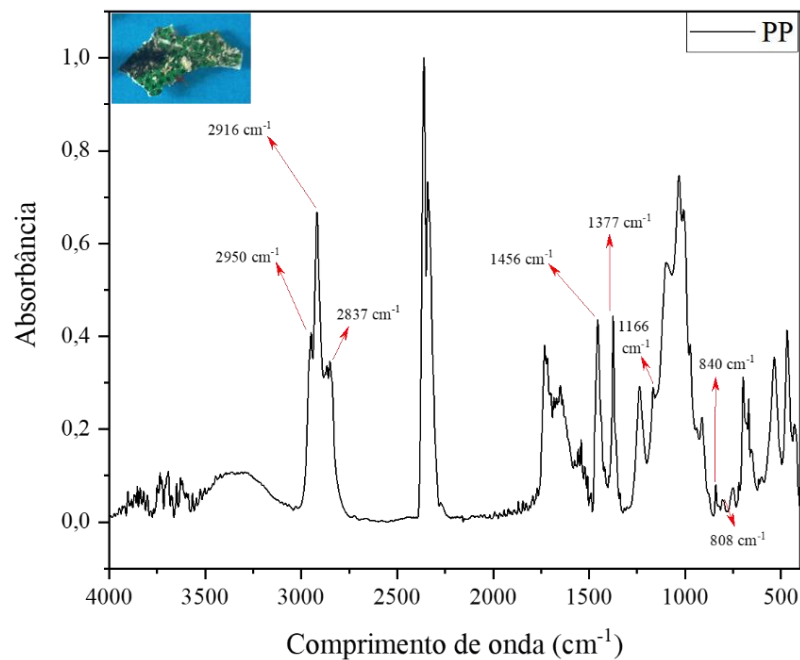
**Apêndice 2** - Espectro de absorvância obtido na análise de um fragmento de macropolásticos transparente maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



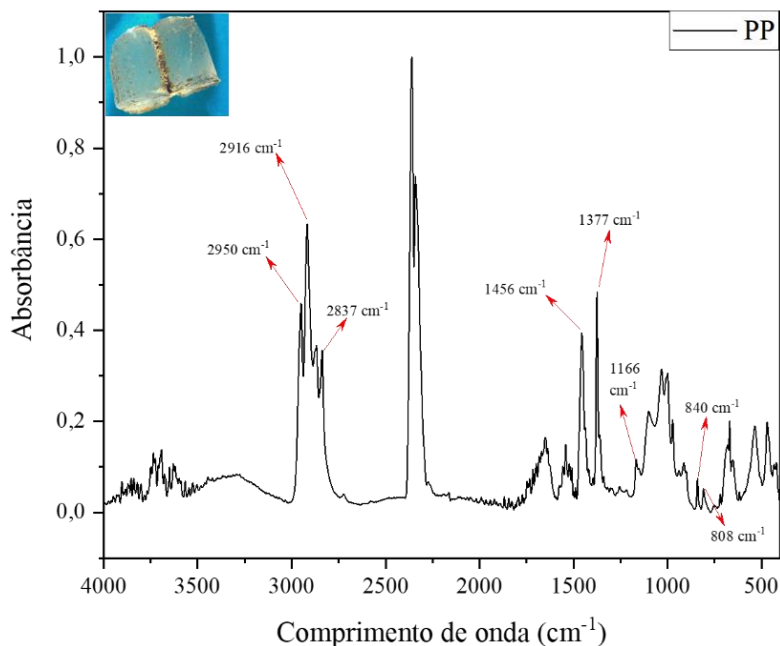
**Apêndice 3** - Espectro de absorvância obtido na análise de um fragmento de macropelásticos verde rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



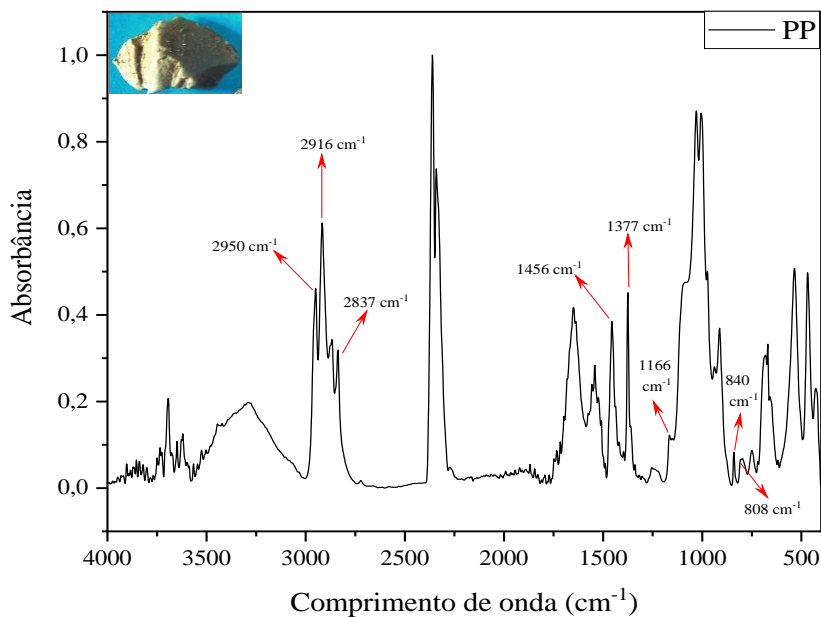
**Apêndice 4** - Espectro de absorvância obtido na análise de um fragmento de macropelásticos verde maleável por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



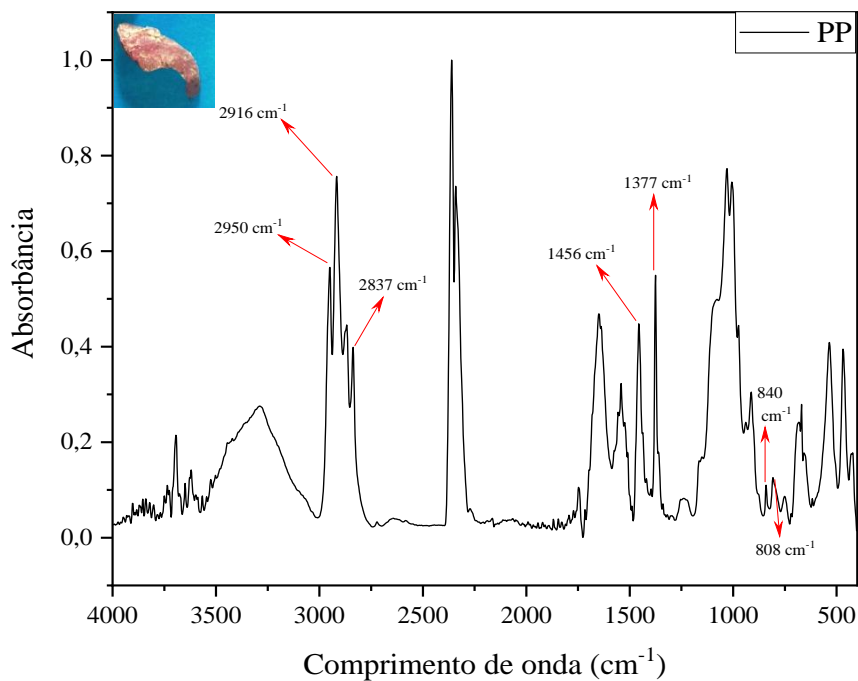
**Apêndice 5** - Espectro de absorvância obtido na análise de um MPs do tipo *pellet* por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



**Apêndice 6** - Espectro de absorvância obtido na análise de um MPs do tipo fragmento colorido rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



**Apêndice 7** - Espectro de absorvância obtido na análise de um MPs do tipo fragmento colorido rígido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), referente ao polímero PP. As bandas características utilizadas para a identificação estão indicadas pelas setas vermelhas



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foi avaliada a ocorrência de MPs e de PCBs sorvidos a essas partículas em águas superficiais do rio Tietê. Todas as metodologias aqui empregadas foram descritas em detalhes de maneira que possam ser facilmente reproduzíveis.

A obtenção de dados quantitativos sobre a abundância de MPs em sistemas de água doce é importante, tanto para estimar a magnitude da contaminação por essa classe de poluentes, quanto para identificar as suas potenciais fontes.

As concentrações de MPs nas águas superficiais do rio Tietê variaram consideravelmente entre os pontos amostrados. Em geral, elas foram mais elevadas em regiões de maior densidade urbana, confirmando assim, a influência do uso e ocupação do solo na quantidade e na diversidade de MPs em ambientes aquáticos. Além disso, as grandes concentrações de MPs da categoria fibras evidenciaram a ineficiência e, inclusive, a falta de tratamento de efluentes domésticos, os quais são lançados diretamente em alguns pontos do rio Tietê.

A identificação química das partículas por meio de FTIR-ATR revelou maior abundância de partículas de PP e PE. Assim, ações de gestão de resíduos sólidos voltadas ao uso desses dois polímeros já poderão contribuir significativamente para a reduzir a geração e a entrada de MPs no ambiente.

Estudos acerca dos efeitos químicos dos MPs em organismos de diferentes níveis tróficos são essenciais, pois eles poderão determinar se os MPs são relevantes para o aumento da biodisponibilidade de poluentes orgânicos, como PCBs, e se a associação entre esses contaminantes é capaz de produzir efeitos ecotoxicológicos.

É importante destacar a importância da padronização dos processos de coleta, tratamento de amostra e de análise de MPs, visto que são questões essenciais para a comparação entre diferentes estudos e para a compreensão da real extensão da contaminação por MPs nas diferentes matrizes ambientais.

Espera-se que os resultados desse trabalho contribuam para a implementação de programas de monitoramento de MPs nos corpos d'água brasileiros e para o desenvolvimento de legislações específicas para essa classe de composto.