



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização de microplásticos em amostras marinhas e estuarinas

GIOVANA TEIXEIRA GIMILIANI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Maria Aparecida F. Pires

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização de microplásticos em amostras marinhas e estuarinas

Versão Corrigida

Versão original disponível no IPEN

GIOVANA TEIXEIRA GIMILIANI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Dra. Maria Aparecida Faustino Pires

**São Paulo
2021**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

GIMILIANI, G. T. . ***Caracterização de microplásticos em amostras marinhas e estuarinas***. 2021. 167 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Gimiliani, Giovana Teixeira

Caracterização de microplásticos em amostras marinhas e estuarinas / Giovana Teixeira Gimiliani; orientadora Dra. Maria Aparecida Faustino Pires. -- São Paulo, 2021.
167 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Microplásticos. 2. Pellets. 3. Sedimentos estuarinos. 4. Perna perna. 5. *Mytilus galloprovincialis*. I. Faustino Pires, Dra. Maria Aparecida, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Para a realização desta Tese, foi necessária a colaboração de diversos pesquisadores de diferentes centros de pesquisa e de variadas formações acadêmicas para tornar possível o entendimento sobre os Microplásticos. Foram necessários conhecimentos em materiais poliméricos, química analítica, sedimentologia, biologia e ciências ambientais, o que nos mostra que o estudo sobre Microplásticos requer multidisciplinaridade. Portanto, meus agradecimentos a esses profissionais que tornaram possível o meu aprendizado abrangente em Microplásticos.

Agradeço, primeiramente, à Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, CEQMA-IPEN, pela orientação e confiança no desenvolvimento do doutoramento.

Ao Prof. Dr. Denis Moledo de Souza Abessa, UNESP – Campus do Litoral Paulista, pela coorientação e ensinamentos durante o doutoramento.

Ao Dr. Marcelo Redígolo, CETR-IPEN e ao Prof. Dr. Oscar V. Bustillos, CEQMA-IPEN, pelos ensinamentos sobre as técnicas e auxílio nas análises em Py-GC/MS e FTIR.

À Dra. Duclerc Parra, CEQMA-IPEN, e ao Dr. Henrique Ferreira pelos ensinamentos sobre polímeros e técnicas de FTIR.

Ao Prof. Dr. Ademar Lugão, CEQMA-IPEN, pelo apoio ao desenvolvimento da tese.

Aos pesquisadores do CDTN-CNEN, Dr. José D. Ardisson, Dra. Ester F. Oliveira e Otavio Costa pelas análises das amostras no infravermelho (ATR-FTIR e μ -FTIR).

À Profa. Dra. Milene Fornari, UNESP – Campus do Litoral Paulista, pelos ensinamentos sobre sedimentologia e colaboração técnica na metodologia.

À Profa. Dra. Paula Sobral, MARE e FCT/NOVA, Portugal, por me receber em seu laboratório e grupo de pesquisa em lixo marinho e microplásticos; à doutoranda Joana Antunes, por me orientar e acompanhar nas atividades de laboratório.

À Dra. Mitiko Saiki, CERPq-IPEN, pela colaboração nas Análises por Ativação Neutrônica.

À Dra. Marycel Elena Barbosa Cotrim, CEQMA-IPEN, pela colaboração e apoio técnico no laboratório durante o desenvolvimento do doutoramento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de pesquisa em um período de cortes de verbas em plena pandemia da Covid-19.

RESUMO

GIMILIANI, G. T. **Caracterização de microplásticos em amostras marinhas e estuarinas**. 2021. 167 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. SãoPaulo.

Microplásticos são partículas plásticas com tamanho < 5 mm e são considerados contaminantes emergentes globais devido a sua presença generalizada em diversos compartimentos ambientais, inclusive ecossistemas aquáticos, e ao risco associado a sua ingestão. São classificados em microplásticos primários, referentes aos *pellets* e microesferas; microplásticos secundários, cujas partículas são provenientes da fragmentação de resíduos plásticos descartados incorretamente e de lavagens de roupas sintéticas. Microplásticos possuem propriedades de sorção, podendo adsorver contaminantes presentes no ambiente e transferi-los à cadeia trófica pela ingestão e lixiviação dos contaminantes e aditivos plásticos, afetando a saúde da biota e humana. O presente trabalho investigou a presença, e as características de microplásticos encontrados em diferentes amostras de ambientes costeiros marinhos e estuarinos, dividindo em três estudos com diferentes matrizes: *pellets* (1), sedimentos estuarinos (2) e organismos marinhos de importância comercial (3). Para cada matriz foram aplicados objetivos específicos e metodologias diferentes. *Pellets* foram coletados em duas regiões costeiras, praia e mangue, ambas com diferentes históricos de contaminação. O objetivo foi avaliar a possível origem da contaminação e a relação dos metais e elementos traço associados aos *pellets* encontrados. Amostras de sedimento foram coletadas em um sistema estuarino e peneiradas em malhas granulométricas: 2, 1, 0,5 e 0,25 mm para estimativa da abundância e distribuição de microplásticos. Mexilhões de duas espécies obtidos em mercados de países diferentes foram avaliados quanto à presença de microplásticos em uma porção para consumo humano (~1kg). Os microplásticos extraídos das amostras nos três estudos foram caracterizados quanto ao tipo polimérico, quantificados e categorizados em fragmentos e fibras/linhas. Os resultados apresentaram níveis de metais e elementos traço (As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, La, Mn, Na, Sb, Sc e

Zn) relativamente mais elevados em *pellets* de região de praia (6,3 a 2.537 ng g⁻¹ e 1,2 a 682,5 µg g⁻¹), considerada livre de atividades antrópicas em comparação aos *pellets* de mangue altamente impactado (2,2 a 2.132 ng g⁻¹ e 0,5 a 339,5 µg g⁻¹). A provável origem dos *pellets* pode estar associada à região portuária e os elevados níveis de elementos traço à sorção de contaminantes durante o trajeto percorrido até seu encalhe. Quanto aos sedimentos estuarinos, a abundância estimada variou de 6.150 a 93.050 microplásticos kg⁻¹ e foi inversamente proporcional ao tamanho das malhas granulométricas. Sua distribuição foi maior nos pontos com presença de favelas de palafitas, sendo as prováveis fontes de microplásticos no sistema estuarino estudado. Os organismos analisados *M. galloprovincialis* e *P. perna* tiveram frequência relativa de microplásticos em 69,1% e 100%, respectivamente. A ingestão destes organismos equivale a 153 e 760 microplásticos em uma refeição (~1 kg), respectivamente. Nos três estudos realizados, a proporção entre fragmentos e linhas/fibras foi semelhante e o tipo polimérico polietileno foi predominante nas amostras de microplásticos analisadas, estas cujos níveis de desgaste e oxidação foram bastante elevados. O presente estudo verificou ocorrência generalizada de microplásticos nas amostras analisadas, apresentando potenciais riscos e impactos ao ambiente e à saúde humana. Além disso, dados inéditos sobre composição, características e distribuição de microplásticos foram apresentados neste trabalho, podendo ser utilizados para futuros projetos e programas de avaliação e monitoramento ambiental e segurança alimentar.

Palavras-chave: Microplásticos; *Pellets*; Sedimentos estuarinos; *M. galloprovincialis*; *P. perna*.

ABSTRACT

GIMILIANI, G. T. ***Characterization of microplastics in marine and estuarine samples.*** 2021. 167 p. Thesis (Doctorate in Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Microplastics are microbeads that are 5 mm in diameter or smaller. They are considered emerging contaminants because of their ubiquity in a variety of environmental compartments, including in aquatic ecosystems, and because of the risk associated with their ingestion. Microplastics are classified as primary microplastics (which include pellets and microspheres) and secondary plastics (the particles of which come from the fragmentation of incorrectly discarded plastic waste and the washing of synthetic clothing). Microplastics exhibit sorption properties in that they may absorb contaminants in the environment and transfer them along the food chain through the ingestion and leaching of said contaminants and plastic additives, ultimately harming both human health and the health of the local biota. This study determined the presence and characteristics of microplastics found in different coastal samples from marine and estuarine environments. The environmental matrices studied were coastal regions, estuarine sediment, and marine organisms of commercial importance. Specific objectives and methods were applied to each matrix. Pellets were collected from two coastal regions (a beach and a swamp) with different contamination histories. The objective was to determine the possible origin of contamination and the relationship between the trace elements/metals and the pellets found. Sediment samples were collected from an estuarine system and filtered through 2, 1, 0.5, and 0.25 mm mesh sieves in order to estimate microplastic abundance and distribution. The organism portion of the study considered two mussel species obtained from markets in different countries in order to analyze the occurrence and quantity of microplastics in samples meant for human consumption. The polymers present in the microplastics extracted from the three matrices were determined, and the microplastics were then counted and separated into fibers/threads or fragments. Relatively high levels of trace elements (As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, La, Mn, Na, Sb, Sc, and Zn) were found in the

pellets from the beach ($6.3 - 2,537 \text{ ng g}^{-1}$ and $1.2 - 682.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) when compared to the pellets from the swamp ($2.2 - 2.132 \text{ ng g}^{-1}$ and $0.5 - 339.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). This finding was surprising, given the beach's lack of human activity and the high human impact on the swamp. The likely origin of the pellets is the nearby port, and the high levels of trace elements are likely the result of contaminant adsorption during their trajectory to the coastline. The estimated microplastic abundance in the estuarine sediment samples ranged from 6,150 to 93,050 microplastics kg^{-1} and was inversely proportional to mesh aperture size. Distribution was wider at the sampling points near slum and stilt house communities, which are the likely sources of microplastics in the estuarine system studied. The organisms analyzed (*M. galloprovincialis* and *P. perna*) were found to exhibit high relative frequencies of microplastics (69.1% and 100%, respectively). Human ingestion of these organisms would result in a respective ingestion of 153 and 760 microplastics in an approximately 1 kg meal. The ratios between fragments and fibers/threads were similar across the three matrices studied, and polyethylene was found to be the predominant polymer type in the microplastic samples, which exhibited high levels of wear and oxidation. This study verified the ubiquity of microplastics in the matrices evaluated and found microplastics to be present at levels that create potential risks for humans and the environment. The data on the composition, characteristics, and distribution of microplastics presented herein may be used in future research or environmental monitoring and food safety assessment programs.

Keywords: Microplastics; Pellets; estuarine sediments; *M. galloprovincialis*; *P. perna*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processos de degradação polimérica	18
Figura 2. Rotas de exposição de microplásticos para saúde humana	25
Figura 3. Divisão do presente trabalho em diferentes estudos.....	26
Figura 4. Divisão em diferentes estudos e as técnicas analíticas utilizadas para caracterização dos microplásticos.	27
Figura 5. Mapa esquemático representando o SESS e o litoral da costa do Estado de São Paulo. Locais de coleta destacados em vermelho (mangue Jd. São Manoel) e azul (Praia de Boraceia). Destaques para o Polo Industrial de Cubatão, Porto de Santos (no Canal de Santos) e Terminal Portuário, localizado entre o Polo e o Porto.	28
Figura 6. <i>Pellets</i> virgens (A) e <i>pellets</i> coletados em campo (B).	30
Figura 7. Representação esquemática dos pontos amostrados para coleta de amostras de sedimento no SESS.....	37
Figura 8. Etapas da metodologia estabelecida para extração e análise de microplásticos em amostras de sedimento estuarino.....	46
Figura 9. Mapa esquemático mostrando os locais de mitilicultura (1) e mercado (2) em que foram obtidos os organismos <i>M. galloprovincialis</i>	49
Figura 10. Mapa esquemático mostrando os locais de mitilicultura (1) e mercado (2) em que foram obtidos os organismos <i>P. perna</i>	50
Figura 11. Cromatograma da amostra de <i>pellet</i> virgem do tipo PE. Séries homólogas de dienos, alquenos e alcanos como principais produtos da pirólise.	54
Figura 12. Cromatograma da amostra de <i>pellet</i> virgem do tipo PP. Principais oligômeros formados: trímero (C9) 2,4-metil-hepteno; tetrâmero (C12) 2,4,6-trimetil-1-noneno; pentâmero (C15) 2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	55
Figura 13. Cromatograma da amostra de <i>pellet</i> virgem do tipo PS. Principais compostos aromáticos formados: tolueno (C7); monômero do estireno (C8); alquilbenzeno (AB) (C9); propano-1,2-diol-dibenzeno (C15); dímero do estireno/3-buteno-1,3-diol-dibenzeno (C16).....	56
Figura 14. Espectros de FTIR das amostras de <i>pellets</i> virgens dos três tipos poliméricos analisados; PE: Polietileno; PP: Polipropileno; PS: Poliestireno	57

Figura 15. <i>Pellets</i> coletados nas regiões de praia (A, B, C, D e E) e mangue (E, F, G e H) categorizados conforme as cores: Translúcido (1), branco (2), amarelo (3) e marrom (4). Escala de tamanho:.....	63
Figura 16. Espectros de FTIR obtidos das amostras de <i>pellets</i> coletadas na praia de Boraceia; u.a.: unidade adimensional.	65
Figura 17. Espectros de FTIR obtidos das amostras de <i>pellets</i> coletados na praia de Boraceia; u.a.: unidade adimensional.	65
Figura 18. Espectros de FTIR das amostras de <i>pellets</i> coletadas no mangue Jd. São Manoel; u.a.: unidade adimensional.	66
Figura 19. Representação gráfica das concentrações de cada elemento determinado nas amostras de <i>pellets</i> de praia e mangue.....	70
Figura 20. Representação gráfica das concentrações de cada elemento determinado nas amostras de <i>pellets</i> de praia e mangue.....	71
Figura 21. Representação gráfica das concentrações de cada elemento determinado nas amostras de <i>pellets</i> de praia e mangue.....	72
Figura 22. Análises de Cluster hierárquico usando os principais componentes com base na função de distância Euclidiana e classificação dos grupos locais (praia e mangue) / cores de <i>pellets</i> por similaridade das variáveis dependentes (concentração de metais e elementos traço).	73
Figura 23. PCA por similaridade entre variáveis dependentes (concentrações de metais e traço) e independentes (locais e cores de <i>pellets</i>).....	74
Figura 24. Foto referente ao Ponto 4 (Rio dos Bugres II) amostrado em frente a um canal.	84
Figura 25. Distribuição granulométrica (%) das amostras de sedimento do Ponto 1 ao Ponto 4.....	85
Figura 26. Continuação. Distribuição granulométrica (%) das amostras de sedimento do Ponto 5 ao Ponto 10.....	86
Figura 27. Grau de seleção a partir do diâmetro médio em função do desvio padrão (DP) dos pontos coletados. Valores em phi. Classificação quanto aos valores de DP: (I) DP < 0,35: muito bem selecionado; (II) DP de 0,35 a 0,5: bem selecionado; (III) DP de 0,5 a 0,71: moderadamente bem selecionado; (IV) DP de 0,71 a 1: moderadamente selecionado; (V) DP de 1 a 2: pobremente selecionado; (VI) DP > 2: muito pobremente selecionado	89
Figura 28. Abundâncias de microplásticos encontradas nos pontos amostrados.	92

Figura 29. Abundância de microplásticos por 20 g de sedimento em cada tamanho de malha granulométrica (2,0; 1,0; 0,5; 0,25 mm).....	94
Figura 30. Abundância de fragmentos e linhas/fibras por 20 g de sedimento em cada ponto amostrado.....	95
Figura 31. Distância da linha de costa (km) em relação aos pontos amostrados conforme a abundância de fragmentos e linhas/fibras (20 g de sedimento).	97
Figura 32. Distribuição e abundância de microplásticos por 20 g de sedimento em cada ponto: Canal de São Vicente (1); Largo da Pompeba (2); Rio dos Bugres (3 a 5); Jd. São Manoel (6); Rio Casqueiro (7); Foz do Canal de Piaçaguera (8); Ilha do Barnabé (9) e Canal de Santos (10).....	98
Figura 33. Tipos de polímero encontrados em cada ponto estudado.....	100
Figura 34. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PE; padrão de PE analisado neste estudo.....	108
Figura 35. Espectros de ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PP; padrão de PP analisado neste estudo.....	109
Figura 36. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PMMA; referência de PMMA utilizada de BI et al. (2006).	110
Figura 37. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PET/Poliéster; referência de PET/Poliéster utilizada de BACH et al. (2009).	110
Figura 38. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PVC; referência de PVC utilizada de Robertson (s.d).	111
Figura 39. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PUR; referência de PUR utilizada de Rehman et al. (1997).	111
Figura 40. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PS; padrão de PS utilizado deste estudo.....	112
Figura 41. Abundância de microplásticos por indivíduo (A) e abundância de microplásticos por grama de massa úmida (B) encontradas para <i>M. galloprovincialis</i> e <i>P. perna</i>	115
Figura 42. Espectros micro-FTIR e representação fotográfica das amostras M3MP1 (A) e M26MP1 (B).	121
Figura 43. Espectros micro-FTIR das amostras M3, M9, M12, M20, M26, M39, M51, M62 e M68. As fotos se referem às amostras M3MP2 (A) e M20MP1 (B). * = grupo funcional não característico de polímero.....	122

Figura 44. Espectros micro-FTIR das amostras M44MP1, M44MP2, M44MP3, M44MP4, M44MP5, M44MP6, M44MP7 e M44MP8. A foto se refere à amostra M44MP1. * = grupo funcional não característico de polímero. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos pontos amostrados para coleta de amostras de sedimento no SESS	38
Tabela 2. Bandas de absorção, modos de vibração, grupos funcionais e os tipos poliméricos encontrados para as amostras de <i>pellets</i> virgens. Continua na próxima página	58
Tabela 3. Concentração (\pm incerteza) de metais e elementos traço determinados nas amostras de <i>pellets</i> virgens (n = 180 mg de <i>pellets</i> ; equivalente a ~ 13 <i>pellets</i>).	59
Tabela 4. Bandas de absorção próximas, modos de vibração, grupos funcionais e tipos poliméricos das amostras de <i>pellets</i> coletados em ambos os locais de estudo.	66
Tabela 5. Concentrações (\pm incertezas) de metais e elementos traço determinados por NAA em amostras de <i>pellets</i> coletados na Praia de Boraceia e mangue Jd. São Manoel. Os resultados são de uma única determinação. As incertezas foram calculadas considerando erros nas contagens das amostras e padrões.	69
Tabela 6. Comparação entre as concentrações dos metais determinados no presente estudo e VEDOLIN et al. (2018).....	81
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos das amostras de sedimento. Média total das três réplicas \pm desvio padrão (DP). MO: matéria orgânica. CaCO ₃ : carbonato de cálcio.....	82
Tabela 8. Distribuição do diâmetro do grão de sedimento dos pontos amostrados. Areia grossa (500 a 1000 μ m); Areia média (250 a 500 μ m); Areia fina (125 a 250 μ m); Areia muito fina (63 a 125 μ m); Silte e argila (< 63 μ m). Valores referentes à faixa granulométrica (%).	88
Tabela 9. Resultados da abundância de microplásticos por 20 g de sedimento; Valores mínimos, máximos e médias (\pm DP) encontrados nas amostras para cada malha de cada ponto amostrado; bem como, médias totais da abundância de microplásticos (20 g de sedimento) e resultados estimados em microplásticos por kg de sedimento; DP: Desvio padrão.....	91

Tabela 10. Comparação das abundâncias de microplásticos (partículas kg ⁻¹) em sedimentos estuarinos de fundo encontradas deste estudo com outros trabalhos internacionais. *Sistema Estuarino Baía de Vitória, ES	96
Tabela 11. Média das abundâncias de microplásticos (itens) ± desvio padrão (DP) por organismo (org) e por grama (g) de massa úmida, bem como, a abundância média de fibras/linhas e fragmentos e frequência relativa (%).	116
Tabela 12. Abundâncias de microplásticos encontradas em mexilhões cultivados em diversos países; n.a.: não analisado	118
Tabela 13. Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico referentes às amostras M3MP1 e M26MP1 identificados conforme JUNG et al. (2018), HUMMEL (2002) e NDESENDO et al. (2015).	121
Tabela 14. Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico referentes às amostras M3, M9, M12, M20, M26, M39, M51, M62 e M68 identificados conforme JUNG et al. (2018) e HUMMEL (2002).	122
Tabela 15. Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico referentes às amostras M44MP1, M44MP2, M44MP3, M44MP4, M44MP5, M44MP6, M44MP7 e M44MP8 identificados conforme JUNG et al. (2018) e HUMMEL (2002).	123

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
CAPÍTULO 2	3
Objetivo	3
CAPÍTULO 3	4
Aspectos de originalidade	4
CAPÍTULO 4	8
Revisão da literatura	8
4.1 Plásticos	9
4.2 Resíduos plásticos nos oceanos	11
4.3 Microplásticos	12
4.4 Formação dos microplásticos e intemperismo	16
4.5 Interação entre microplásticos e organismos aquáticos	20
4.6 Microplásticos e os impactos na saúde humana	23
CAPÍTULO 5	26
Materiais e Métodos	26
5.1 Considerações iniciais	26
5.2 Pellets	28
5.3 Microplásticos em sedimentos estuarinos	36
5.4 Microplásticos em mexilhões	47
CAPÍTULO 6	53
Resultados e Discussão	53
6.1 Pellets	53
6.2 Microplásticos em sedimentos estuarinos	82
6.3 Microplásticos em mexilhões	115

CAPÍTULO 7	126
Conclusões	126
CAPÍTULO 8	128
Referências bibliográficas	128
APÊNDICE 1 – Correlação	148
APÊNDICE 2 – Espectros de massa	149
APÊNDICE 3 – Tipo polimérico	154
APÊNDICE 4 – Parâmetros biométricos e fator de condição	162
APÊNDICE 5 – Correlação	164
ANEXO 1 – Microplásticos em mexilhões	165
ANEXO 2 – Espectros ATR-FTIR dos mexilhões <i>M. galloprovincialis</i>	166

CAPÍTULO 1

Introdução

Microplásticos são partículas plásticas com tamanhos que variam entre 1 e 5 mm de comprimento. São, atualmente, considerados contaminantes relevantes e emergentes devido à presença generalizada no ambiente e às novas evidências de risco que representam quando lançados aos ambientes aquáticos (ANDRADY, 2011; AVIO et al., 2017). Podem ser encontrados nas formas de microesferas, grânulos (*pellets*), fragmentos, linhas e fibras (MOORE, 2008; UNEP, 2016).

Após o descarte aos ambientes aquáticos, os microplásticos podem estar distribuídos em diversos compartimentos, desde águas superficiais, coluna d'água e sedimento de ambientes dulcícolas e marinhos (WANG et al., 2016). Quando em contato com esses compartimentos, os microplásticos ficam sujeitos à bioincrustação, sedimentação, degradação por intempéries e consequente fragmentação, biodegradação, sorção de contaminantes e ingestão pelos organismos aquáticos, incluindo espécies de importância comercial e consumo humano (SHAXSON, 2009; WANG et al., 2016).

Os microplásticos podem ser ingeridos direta ou indiretamente pelo consumo de presas de baixo nível trófico. A ingestão de microplásticos causa obstrução física, comprometendo a capacidade de alimentação dos organismos, assim como, causam toxicidade e efeitos a níveis celulares e bioquímicos. Microplásticos são vetores de microrganismos e aditivos plásticos presentes em sua composição, bem como, de contaminantes químicos adsorvidos do ambiente, sendo lixiviados ou desorvidos para os organismos ou na região interna dos órgãos e tecidos. Microplásticos e compostos químicos presentes em sua composição podem ser transferidos ao longo da cadeia alimentar aquática e quando ingeridos, se acumulam no trato digestório e atingem o sistema circulatório (BROWNE et al., 2008; NOBRE et al., 2015; 1; VAN CAUWENBERGHE et al., 2014).

No mar, os microplásticos estão sujeitos aos processos de hidrólise e biodegradação. As reações ocorrem muito lentamente para resultar em níveis significativos de degradação polimérica comuns sob condições ambientais, como é

observado em reações de degradação polimérica por luz UV, em que o mecanismo de degradação é significativamente mais rápido (ANDRADY, 2017). No caso da degradação térmica, é fortemente influenciada pelas condições ambientais de umidade, temperatura e luz UV de forma sinérgica, podem causar rápida degradação de plásticos filmes. Enquanto a biodegradação, realizada por microrganismos (bactérias e fungos), não é passível de ocorrer devido às moléculas de carbono na cadeia principal de polímeros sintéticos (KOROTCENKOV, 2020).

A investigação das características dos microplásticos é fundamental para o melhor entendimento sobre seu comportamento nas diversas matrizes ambientais e biológicas, além da avaliação da presença em organismos de espécies comerciais, o que abrange a questão da segurança alimentar. O presente estudo foi realizado com o intuito de investigar as características de microplásticos de diferentes matrizes e ambientes costeiros e discutir a relevância do tema ligado à contaminação ambiental e saúde humana.

CAPÍTULO 2

Objetivo

O objetivo principal deste trabalho foi investigar as características dos microplásticos provenientes de diferentes matrizes ambientais marinhos e estuarinos, visando avaliar a presença e a abundância microplástica e relacionar com potenciais fontes de contaminação. A partir da proposta principal, foram traçadas as seguintes metas:

- Caracterizar *pellets* coletados em duas regiões costeiras distintas, mangue e praia, e com diferentes históricos de contaminação, bem como, sua caracterização quanto ao tipo polimérico e composição de metais e elementos traço, estabelecendo a relação entre os níveis destes elementos e possíveis fontes de origem;
- Caracterizar os microplásticos presentes em amostras de sedimento de fundo em um sistema estuarino, visando estabelecer uma metodologia para avaliação e quantificação de microplásticos, bem como, realizar a identificação polimérica, sua distribuição e relação com potenciais fontes;
- Avaliar a presença de microplásticos em duas espécies de organismos marinhos comercializados para consumo humano, provenientes de dois países distintos, visando sua comparação quanto à abundância, frequência relativa e tipo polimérico presente nas amostras biológicas.

CAPÍTULO 3

Aspectos de originalidade

Percebe-se, na literatura e nas mídias internacionais, grande abordagem do tema “microplásticos”. Essa intensa abordagem remete à busca por melhorias nas definições de metodologias para estudos dessas partículas em diferentes matrizes ambientais para posterior avaliação e monitoramento ambiental.

Diversos “atores” da sociedade, bem como, órgãos estaduais ambientais, institutos de pesquisa, academia, ONGs, prefeituras e civis, estão trabalhando para estabelecer planos de avaliação e monitoramento com o intuito de adotar medidas de combate ao descarte incessante e indiscriminado, não apenas de resíduos plásticos, mas do “lixo” de variados tipos.

Com base nessa premissa, o presente trabalho procurou investigar algumas linhas dentro do tema “microplásticos” que ainda necessitam de mais informações para preencher a lacuna sobre avaliação e monitoramento desses materiais, mantendo parcerias e colaborações com a Universidade Estadual Paulista – Campus Litoral Paulista e a ONG Instituto Ecofaxina. A começar pela relação entre deposição de *pellets*, níveis de contaminação e fontes de origem, que ainda são aspectos não entendidos claramente (IZAR et al., 2019; MATO et al., 2001).

Os *pellets* são meios de transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos e podem servir de ferramentas de monitoramento ambiental (OGATA et al., 2009) devido a sua propriedade de sorção (ASHTON et al., 2010). O monitoramento de contaminantes associados aos *pellets* é viável, desde que seja possível definir se os níveis de contaminação são provenientes do local em que os *pellets* foram encontrados ou se a sorção desses compostos ocorreu durante o trajeto dos *pellets* após serem descartados.

No presente estudo, os *pellets* foram analisados quanto à composição de metais e elementos traço, devido ao tipo de contaminante ainda pouco explorado na literatura em relação aos poluentes orgânicos associados.

Outro aspecto abordado pelo presente trabalho foi o estabelecimento de uma metodologia de análise de microplásticos em sedimentos estuarinos de uma região

de manguezal importante do ponto de vista econômico e ecológico, porém bastante impactado, no litoral de São Paulo. O Sistema Estuarino de Santos e São Vicente – SESS, é considerado um modelo de estudo por apresentar área de preservação permanente sob o domínio de instalações portuárias e industriais, assentamento de moradias irregulares e desprovidas de sistema de saneamento básico, além das condições características e dinâmicas do estuário.

Estuários são um dos ambientes cujas informações sobre poluição microplástica ainda são escassas (PICÓ e BARCELÓ, 2019) e são considerados *hotspot* de microplásticos em alguns países (FOK e CHEUNG, 2015; HADDOUT et al., 2021). São ambientes de transição entre rios e oceanos com importância ecológica e, ao mesmo tempo, estratégica e econômica, com instalações de portos, por exemplo (LANA e BERNARDINO, 2018; NETO et al., 2019) e são principais fontes de sedimento para os oceanos (CONTE, 2016).

O uso do sedimento como ferramenta de avaliação ambiental se remete à importância ecológica que este compartimento apresenta e ao acúmulo de contaminantes ao longo do tempo, se tornando ótimo indicador da saúde dos ecossistemas aquáticos (ABESSA, 2002). O sedimento é considerado o melhor compartimento ambiental para avaliar e monitorar microplásticos em ambientes aquáticos, como foi discutido no 1º Workshop do Plano de Monitoramento e Avaliação de Lixo no Mar do Estado de São Paulo (PELMALM, 2019).

Cerca de 70% dos “lixos” ou resíduos plásticos se encontram depositados no fundo dos oceanos em relação ao restante presente na superfície e coluna d’água (UNEP, 2016). Sendo assim, os microplásticos podem se acumular no sedimento e permanecerem disponíveis aos organismos bentônicos presentes e, conseqüentemente, atingir a cadeia alimentar, afetando a biota e a saúde humana pelo consumo de pescados contaminados por microplásticos.

O estudo da ocorrência e distribuição de microplásticos no SESS é uma investigação inédita nesta região e tem contribuído para o estabelecimento de uma metodologia, a qual foi recentemente publicada na revista internacional *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, da Elsevier, para avaliação de microplásticos, que poderá ser incorporado por órgãos de monitoramento ambiental por ser sustentável e de baixo custo (GIMILIANI et al., 2020), como é o caso da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, o qual possui projetos de implementação da poluição microplástica como parâmetro no programa

de monitoramento das águas costeiras realizadas no litoral do Estado de São Paulo.

No entanto, para complementar os estudos de caracterização de microplásticos em amostras ambientais, foi estudada uma terceira matriz ambiental: a biota. Mexilhões marinhos de importância comercial têm sido utilizados para avaliar o risco associado aos microplásticos nos *habitats* devido ao fato de poderem acumular estas partículas na coluna d'água por filtração, bem como, transferir microplásticos presentes na coluna d'água para a cadeia trófica marinha e afetar a saúde humana pelo consumo de frutos do mar (RENZI et al., 2018).

Os mexilhões, assim como todos os organismos bivalves, são utilizados como bioindicadores em monitoramento de contaminação ambiental devido a sua ampla distribuição, facilidade no manuseio em laboratório, importância econômica e ecológica e tolerância às variáveis ambientais (LI et al., 2019), além disso têm sido considerados um dos grupos que mais sofrem impactos pelos microplásticos no ambiente aquático (WARD et al., 2019). São importantes vias de exposição de microplásticos para seres humanos, pois filtram grande volume de água do mar e são consumidos inteiros. Além de serem espécies bioindicadoras de contaminação ambiental, são consumidos em todo o mundo, portanto, são adequados para avaliar a exposição humana pelo consumo de frutos do mar (CHO et al., 2019). Entretanto, estudos sobre a exposição humana por ingestão de organismos bivalves ainda é pouco explorada (DING et al., 2021), em especial no Brasil.

Esta etapa foi realizada, em parte, no Centro de Ciências do Mar e do Ambiente – MARE e Laboratório de Ecologia Aquática, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa – FCT/NOVA, em Portugal. Com o intuito de aprender novas técnicas de avaliação de microplásticos em diversas matrizes ambientais acompanhando um dos grupos pioneiros em pesquisa com “lixo” plástico e microplásticos, foi realizado um experimento com mexilhões utilizados para consumo humano de uma espécie mediterrânea. Portanto, o mesmo estudo foi aplicado com a espécie de mexilhão brasileiro nas mesmas condições de análises.

Com o crescente interesse nas pesquisas em microplásticos, a fragmentação destas partículas resultantes dos processos de intemperismo tem sido cada vez mais estudada, sobretudo em resíduos descartados em regiões de rios, estuários e praias para melhor entendimento da complexidade e dimensões

das intempéries (ANDRADY, 2017). Tais processos estão “impressos” nas superfícies e composição dos microplásticos, o que torna imprescindível a sua caracterização.

O presente trabalho buscou determinar as características poliméricas dos microplásticos e como elas podem determinar seus impactos ambientais. As características, em especial poliméricas, dos microplásticos desempenham importante papel na determinação do grau de ameaça que representam nos sistemas aquáticos. Dada a ampla influência das propriedades poliméricas na dispersão dos microplásticos, é fundamental a caracterização do plástico que compõe o microplástico. As pesquisas sobre as características poliméricas dos microplásticos disponíveis na literatura são limitadas e pouco difundidas. A natureza dos polímeros que compõem os microplásticos, juntamente com os aditivos, desempenha papel fundamental na sua destinação ao meio ambiente e seus impactos potenciais no ecossistema (ANDRADY, 2017).

A importância de identificar o tipo polimérico das amostras de microplásticos é também poder correlacionar com resíduos plásticos maiores, os quais também podem estar presentes no mesmo local de coleta em processo de fragmentação. Uma vez identificado o tipo polimérico, é possível identificar sua provável fonte de descarte (GIMILIANI et al., 2020).

O presente trabalho possibilitou discutir as características dos microplásticos de forma integrada a partir dos resultados obtidos. Combinando a necessidade de estabelecer um banco de dados sobre as características dos microplásticos encontrados em cada matriz estudada com o melhor entendimento sobre seu comportamento e origem, este trabalho visou fornecer dados inéditos e gerar informações que possam ser utilizadas em padronização de metodologias, bem como, programas de avaliação e monitoramento, servindo de base científica para o apoio ao estabelecimento de políticas públicas e segurança alimentar.

CAPÍTULO 4

Revisão da literatura

A gestão e a disposição inadequada de resíduos sólidos causam impactos socioambientais, como degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, intensificação de enchentes, contribuição para a poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária nos centros urbanos e catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (BESEN *et al.*, 2010).

A geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil tem ultrapassado a taxa de crescimento populacional no país (ABRELPE, 2020), indicando que a geração de resíduos per capita vem aumentando ao longo do tempo. Além do expressivo crescimento da geração desses resíduos, observam-se mudanças na sua composição, características e periculosidade (WHO, 2016).

Essas mudanças decorrem dos modelos de desenvolvimento relacionados à obsolescência programada dos produtos, pela descartabilidade e pela mudança nos padrões de consumo baseados no consumo excessivo e supérfluo (JACOBI e BESEN, 2011), além da concentração cada vez maior de pessoas nas áreas urbanas, o que acaba levando ao consumo de produtos industrializados, superprocessados ou que requerem acondicionamento em embalagens descartáveis.

Muitos dos materiais que poderiam ser reciclados no Brasil ainda são destinados aos aterros e lixões. O plástico representa 13,5% do total de resíduos sólidos gerados e é o principal produto reciclável enterrado ao invés de ter a destinação correta da reciclagem (IPEA, 2012).

4.1 Plásticos

O plástico é composto por polímero sintético, cujas macromoléculas são formadas por unidades estruturais químicas repetidas denominadas monômeros, que por sua vez, são pequenas moléculas com, ao menos, dois grupos reativos que permitem a formação de uma longa cadeia polimérica produzida por reações de polimerização (ANDRADY 2017; FERREIRA, 2011).

Os polímeros podem ser classificados quanto à origem (natural e sintética); variedade de monômeros assim como, homopolímeros (repetição de um monômero) ou copolímero (dois ou mais monômeros diferentes); comportamento mecânico; reações de polimerização, cujas reações químicas se classificam por crescimento em cadeia (adição) ou crescimento em etapas (condensação). Cada tipo ou etapa (iniciação, propagação e terminação) das reações, são inseridos elementos ou compostos químicos (ou iniciadores) para controlar a polimerização. Além disso, os polímeros podem ser classificados quanto à cristalinidade e a sua taticidade, sendo a posição espacial na estrutura molecular polimérica em que os grupos químicos se encontram pendentos (FERREIRA, 2011).

A cristalinidade se refere ao grau de organização da cadeia polimérica e como ocupa um determinado volume. As regiões cristalinas (organizadas) de um polímero são chamadas de cristalitos. Podem conter imperfeições e estão interligadas com as regiões amorfas (desorganizadas). A cristalinidade parcial torna o plástico mais resistente. Uma cristalização total é praticamente impossível, sendo que determinadas partes de um material polimérico podem se apresentar de forma cristalina. Por essa razão, polímeros com tais características são denominados semicristalinos e apresentam elevado grau de cristalinidade (FERREIRA, 2011), como é o caso das fibras microplásticas, que são produzidas de forma uniaxial e possuem nível elevado de cristalinidade (ANDRADY, 2017). Esta propriedade polimérica é muito afetada na formação dos microplásticos, em especial aqueles cujos níveis muito elevados de cristalinidade podem tornar os plásticos quebradiços, opacos e mais densos, afetando sua fluabilidade e, conseqüentemente, atingindo a coluna d'água. O grau de cristalinidade também é um fator determinante nos processos de degradação polimérica, ocorrendo primeiramente nas regiões amorfas do plástico devido à maior permeabilidade ao O₂ (ANDRADY, 2017).

O plástico é produzido a partir de derivados de petróleo ou gás natural. Plásticos são normalmente produzidos a partir de combustíveis fósseis, embora a biomassa (milho, óleos vegetais) tenha sido cada vez mais utilizada como matéria prima.

Sua produção em grande escala iniciou-se na década de 1950, com a crescente demanda de produtos manufaturados e embalagens para conter ou proteger alimentos e bens de consumo, o que possibilitou a diversificação dos tipos de polímeros produzidos (UNEP 2016).

Nos últimos anos, a produção global de resinas plásticas tem sido em torno de 300 milhões de toneladas por ano (ANDRADY, 2017; PASTIC EUROPE, 2014; 2017; 2018; 2019; 2020; UN, 2019). Em 2019, a produção alcançou 369 milhões de toneladas e a estimativa é de quase 500 milhões de toneladas em 2030 (PASTIC EUROPE, 2020), o que representa cerca de 40 kg de plástico produzido anualmente para cada ser humano em uma população de 7 bilhões de pessoas no planeta. Visto que os benefícios sociais que os plásticos proporcionam, a tendência é o aumento da sua produção no futuro (UNEP, 2016).

A maior produção mundial de plásticos situa-se na Ásia, com 51% da produção, enquanto o restante dos países como aqueles pertencentes à NAFTA (*North American Free Trade Agreement*) com 19%, seguido dos países da União Europeia (16%), Médio Oriente (7%), América Latina (4%) e CIS (*Commonwealth of Independent States*) com 3% da produção global (PLASTIC EUROPE, 2020).

Quanto aos tipos de plásticos, existem dois tipos: (i) termoplásticos e (ii) termorrígidos. Termoplásticos podem ser reaquecidos, remodelados e congelados sucessivas vezes (PASTIC EUROPE, 2019). Exemplos desse tipo de polímero incluem polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD, respectivamente), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) e poliestireno (PS). PE e PP são os principais polímeros categorizados como poliolefinas, devido à presença do monômero olefina, também chamada de alqueno (C_nH_{2n}). Os polímeros termorrígidos, uma vez formados e aquecidos, não podem ser fundidos e remodelados novamente. Espumas de Poliuretano (PUR), adesivos, tintas e resinas epóxi, compostos de Poliéster insaturado reforçado utilizado em embarcações e pneus de borracha são exemplos de polímeros termorrígidos (MANO e MENDES, 2004; UNEP, 2016) encontrados na composição de microplásticos no ambiente (ANDRADY, 2017).

4.2 Resíduos plásticos nos oceanos

A maior parte da produção de resinas plásticas é destinada às embalagens com vida útil relativamente curta e que termina, rotineiramente, como resíduos sólidos urbanos – RSU (ANDRADY, 2017). Cerca de 4,8 a 12,7 milhões de toneladas por ano de resíduos plásticos provenientes dos RSU são, eventualmente, destinados de forma clandestina aos oceanos como lixo plástico (JAMBECK et al., 2015).

No Brasil, o plástico representa um percentual de 16,8 % do total dos RSU, o que corresponde a cerca de 13 milhões de toneladas em 2020. Ainda que 14 % dos RSU são rejeitos, ocorrendo a probabilidade de haver plásticos misturados com outros resíduos descartáveis contaminados que não permitiram separação (ABRELPE, 2020).

A destinação inadequada de RSU no Brasil corresponde a cerca de 37% de todo RSU coletado nos municípios brasileiros. Cerca de 325 milhões de toneladas de plásticos são descartados por ano no Brasil (OCEANA, 2020), contribuindo largamente para o aumento do lixo marinho nos oceanos.

O plástico representa de 60% a 80% da composição do lixo marinho (DERRAIK, 2002). No Brasil, o percentual varia de 30% a 90% de plásticos no lixo marinho ao longo dos ~800 km de costa, englobando desde manguezais, recifes e praias (ANDRADES et al., 2020).

Com a produção mundial de plásticos e as suas aplicações na sociedade contemporânea em constante crescimento, grande parte dos resíduos plásticos é disposto no ambiente de forma inadequada, levando ao acúmulo destes resíduos no ambiente marinho, considerado seu repositório final.

A durabilidade dos plásticos é a sua principal propriedade e a razão pelos quais persistem no ambiente após seu descarte. Os primeiros relatos da ocorrência de resíduos plásticos no ambiente marinho datam de meados da década de 1970. Em poucas décadas, os resíduos plásticos se acumularam nos ambientes terrestres, oceanos, ilhas remotas e em grandes profundidades no ambiente marinho (GALGANI *et al.*, 1996; GOLDBERG, 1997; VAN CAUWENBERGHE *et al.*, 2013; WOODAL *et al.*, 2014).

Embora sejam um problema ambiental conhecido mundialmente há algum tempo, os resíduos plásticos representam uma ameaça aos organismos marinhos

e a sua relevância está sendo reconhecida apenas recentemente (OBERBECKMANN, *et al.* 2015; WANG *et al.*, 2016).

Grandes quantidades de fragmentos plásticos flutuantes são acumuladas nas zonas de giro subtropicais pelas correntes convergentes oceânicas, assim como nas zonas costeiras e bacias hidrográficas próximas às áreas densamente populacionais e urbanas (LAW *et al.*, 2010; CÓZAR *et al.*, 2014).

Estima-se que pelo menos 267 espécies de organismos marinhos são negativamente afetadas pelos plásticos e que esse número pode aumentar se forem consideradas as espécies menores. Organismos como peixes, aves, tartarugas e mamíferos marinhos estão expostos à ingestão e emaranhamento de resíduos plásticos (GREGORY, 2009; MOORE, 2008).

4.3 Microplásticos

Os resíduos plásticos que atingem os oceanos são divididos em três categorias de tamanho: macrolásticos (> 2,5 cm), mesoplásticos (de 5 mm a 2,5 cm), microplásticos (de 5 mm a 1 µm) e nanoplásticos (< 1 µm) (CAUWEMBERGHE *et al.*, 2015; FRIAS e NASH, 2019). De forma geral, os microplásticos são classificados em primários e secundários seguindo as características quanto à fonte de origem e forma. Quando classificados quanto à fonte de origem, podem ser provenientes de fontes industriais (microplásticos primários) ou domésticas (microplásticos secundários), como também podem ser classificados quanto à forma: (1) grânulos (*pellets*) e em pó (primários); e (2) partículas originárias da fragmentação de resíduos plásticos maiores, como por exemplo, fragmentos e fibras (secundários), ambos resultantes dos processos físicos, químicos e biológicos aos quais estão expostos no meio ambiente por intemperismo (MOORE, 2008; UNEP, 2016).

A categorização dos microplásticos em primários e secundários é, entretanto, considerada motivo de debate entre pesquisadores e especialistas, pois tanto as fontes industriais como as fontes domésticas podem apresentar microplásticos nas formas de fragmentos e fibras com características físico-químicas idênticas. Processos de moagem criogênica e lavagens de produtos têxteis, por exemplo, estão presentes nas atividades industriais e os microplásticos

resultantes destes processos podem ser descartados nas formas de fragmentos e fibras plásticas em efluentes e resíduos de origem industrial, podendo ser erroneamente classificados como microplásticos secundários (WALDMAN, 2021)¹.

4.3.1 Microplásticos primários

Existem alguns tipos de microplásticos primários: resinas de *pellets* plásticos descartados por fontes industriais (1); microesferas utilizadas na composição de produtos de higiene pessoal e cosméticos, como pasta dental e sabonete esfoliante (2); partículas liberadas pela abrasão de pneus (3); partículas provenientes da abrasão e poeira urbana (4); partículas provenientes de pinturas e revestimentos (5); fibras provenientes das lavagens industriais têxteis (BOUCHER e FRIOT, 2017).

Microesferas são descartadas no ambiente após o uso de produtos de higiene pessoal e cosméticos, sendo lançados nos sistemas de tratamento de esgoto e águas residuais que, conseqüentemente, são liberados aos corpos d'água dulcícolas que desembocam nos oceanos ou mesmo diretamente no mar (UNEP 2016).

Resinas de *pellets* são grânulos plásticos utilizados como matéria-prima para as indústrias, onde são fundidos e moldados para produção de uma ampla gama de produtos plásticos finais (ABIBLAST, 2015; OGATA et al., 2009; USEPA, 1992). A demanda por *pellets* de resinas plásticas tende a aumentar a cada ano, e atualmente cerca de 348,1 milhões de toneladas são produzidas no mundo todo para dar lugar à produção mundial de produtos plásticos (ABIPLAST, 2019).

Durante os processos de produção, beneficiamento e transporte entre as instalações industriais e portuárias, uma parcela dos *pellets* é perdida e acaba atingindo o ambiente aquático por escoamento (OGATA et al., 2009; PEREIRA, 2014). Quantidades estimadas de *pellets* perdidos variam de milhões (de 3 a 36 milhões; KARLSSOM et al., 2018) a bilhões (de 5 a 53 bilhões; COLE e SHERRINGTON, 2016) de toneladas por ano. Também são usados como abrasivos nos processos de jateamento de ar/água para limpeza de cascos de

¹ Comunicação pessoal, fornecida por WALDMAN, W.R., via *google meet*, 2021.

navios, o que implica no despejo em grande quantidade desses materiais nos ambientes aquáticos (TURRA et al., 2014), onde correspondem a 53% dos detritos marinhos coletados (ANTUNES et al., 2013).

Muitas das atividades geradoras de *pellets* estão localizadas próximas aos ambientes de água doce e de estuário (KARLSSOM et al., 2018; LI et al., 2020; TURRA et al., 2014), fazendo com que estes recebam aportes frequentes de *pellets*. Uma vez nestes ambientes, os *pellets* podem ser acumulados nos sedimentos, ingeridos pelos organismos ou transportados pelas correntes para áreas de mar aberto (LEBRETON et al., 2017; LI et al., 2020; ROCHMAN, 2018), onde percorrem centenas de quilômetros pela ação das correntes marinhas, ondas, ventos e, eventualmente, depositam-se em regiões costeiras distantes, onde permanecem temporariamente ou definitivamente (CHUBARENKO et al., 2016; IVAR DO SUL et al., 2009; MATO et al., 2001; WANG et al., 2016). Por serem partículas esféricas e menos densas que a água, os *pellets* podem ser transportados de maneira mais rápida pela superfície (CHUBARENKO et al., 2016), podendo sofrer ressuspensão, advecção, difusão, ações do vento, submersão, lavagem e deposição (MORET-FERGUSON et al., 2010; CHUBARENKO et al., 2016).

- *Pellets* como carreadores químicos

A propriedade de sorção (adsorção e dessorção/lixiviação), bem como de fluabilidade, torna os *pellets* importantes carreadores de contaminantes a consideráveis distâncias nos oceanos, podendo acumular até 10^6 vezes mais do que o nível de contaminação ambiental (MATO et al., 2001). Os contaminantes associados aos *pellets* podem ser persistentes, bioacumulativos e tóxicos e implicar na sua transferência ao longo da cadeia alimentar através da ingestão por organismos aquáticos.

A ingestão de *pellets* é frequentemente associada à obstrução física do tubo digestivo ou brânquias, porém os *pellets* podem também transferir os contaminantes adsorvidos para os organismos. Os contaminantes retidos nos *pellets* podem se acumular nos tecidos dos organismos, e assim, por meio da predação, podem ser transferidos para outros níveis tróficos, inclusive os seres

humanos. Além disso, tais contaminantes podem ser lixiviados de volta para o meio aquático em uma forma mais solúvel e biologicamente disponível (AVIO et al., 2015; BROWNE et al., 2013; HOLMES *et al.*, 2012; LWANGA *et al.*, 2017; TEUTEN *et al.*, 2009).

Diversos estudos têm identificado compostos químicos presentes em *pellets* coletados do ambiente, incluindo poluentes orgânicos persistentes (POP) como bifenispoliclorados (PCB), diclorodifeniltricloetano (DDT), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), plastificantes e metais (ANTUNES et al 2013; ASHTON et al 2010; BAKIR et al., 2014; BRENNECHE et al., 2016; ENDO et al., 2005; FISNER et al., 2013; FRIAS et al., 2010; GORMAN et al., 2019; MARSIC-LUCIC et al., 2018; KARAPANAGIOTI e KLONTZA, 2008; HOLMES et al., 2012; MATO et al., 2001; OGATA et al., 2009; TANIGUCHI et al., 2016; TEUTEN et al., 2009; VEDOLIN et al., 2018).

Solventes e aditivos químicos utilizados na composição dos plásticos são considerados interferentes endócrinos e carcinogênicos. Estas substâncias químicas incluem retardantes de chama; nonilfenol; plastificantes, como ftalatos (cuja função é tornar o plástico mais flexível); e metacrilato butadieno estireno (o qual visa tornar o plástico mais rígido) (USEPA, 1992; BROWNE *et al.*, 2013; KOELMANS *et al.*, 2014; BEJGARN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016). Além dos monômeros residuais como estireno, presente no Poliestireno, também podem apresentar toxicidade à biota aquática (ANDRADY, 2017).

4.3.2 Microplásticos secundários

Microplásticos secundários são tipicamente derivados da fragmentação de resíduos plásticos maiores durante o uso destes produtos e devido à degradação do lixo plástico pelos processos de intemperismo (ANDRADY, 2017). Microplásticos secundários também incluem fibras têxteis liberados durante a lavagem de tecidos sintéticos (ANDRADY, 2017; BROWNE et al., 2011). Embora alguns autores classifiquem as fibras plásticas têxteis como microplásticos primários (BOUCHER e FRIOT, 2017), no presente trabalho, serão abordadas como microplásticos secundários. A degradação do lixo plástico por intemperismo é a provável fonte

predominante de microplásticos secundários (ANDRADY, 2011; ANDRADY, 2017; HIDALGO-RUZ et al., 2012).

As fontes de microplásticos secundários para os oceanos são muitas e variadas. A introdução no mar pode se dar de forma acidental ou por escoamento através da drenagem e perdas durante os processos de produção, beneficiamento, transporte (terrestre e oceânico), consumo e disposição inadequada de resíduos (THOMPSON *et al.*, 2005; OGATA *et al.*, 2009; UNEP, 2016).

No ambiente marinho, os microplásticos estão sujeitos, principalmente, à sedimentação, transporte pelas correntes marinhas, deposição nas praias/zonas costeiras e ingestão pelos organismos (LAW *et al.*, 2010; CÓZAR *et al.*, 2014).

Além dos processos físicos de transporte e deposição no ambiente, os *pellets* estão sujeitos a diferentes processos físico-químicos e biológicos, tais como: intemperismo, sorção, ingestão por organismos aquáticos, precipitação de minerais, bioincrustação e sedimentação (WANG *et al.*, 2016; CHUBARENKO; 2016).

Por serem menos densos que a água do mar, com exceção do PVC, os microplásticos permanecem na superfície da água e são transportados pelas correntes marítimas e, eventualmente, podem ser depositados nas zonas costeiras (MOREIRA *et al.*, 2016; TANIGUCHI *et al.*, 2016).

4.4 Formação dos microplásticos e intemperismo

Pouco se sabe sobre os processos da fragmentação dos plásticos como resultado do intemperismo. Indústrias têm focado esforços na resistência dos produtos plásticos às intempéries durante sua vida útil, não restando, portanto, interesse em estudar seu desgaste após seu uso (ANDRADY, 2017).

Microplásticos secundários são formados a partir de um conjunto de processos de degradação por intemperismo e consequente fragmentação. Degradação polimérica é a mudança nas propriedades (resistência à tração, cor, forma, condutividade, etc.) de um polímero ou produto à base deste sob influência de um ou mais fatores ambientais, como calor, luz e produtos químicos. A degradação abiótica dos plásticos geralmente é causada por uma combinação de fatores externos e pode envolver diversos processos químicos e mecânicos (CAI et

al., 2018; KOROTCENKOV, 2020). Um exemplo típico é a ação simultânea de luz, oxigênio e outros agentes atmosféricos, ou a influência simultânea de aquecimento, estresse mecânico e oxigênio, com isso, nem sempre é possível estabelecer a contribuição de cada um desses fatores (KOROTCENKOV, 2020).

Levando em consideração a influência ambiental nas propriedades do polímero, reações de degradação, assim como degradação oxidativa, térmica, hidrólise, biodegradação (ação microbiana) e degradação mecânica podem agir de forma simultânea no polímero exposto às intempéries ambientais (KOROTCENKOV, 2020).

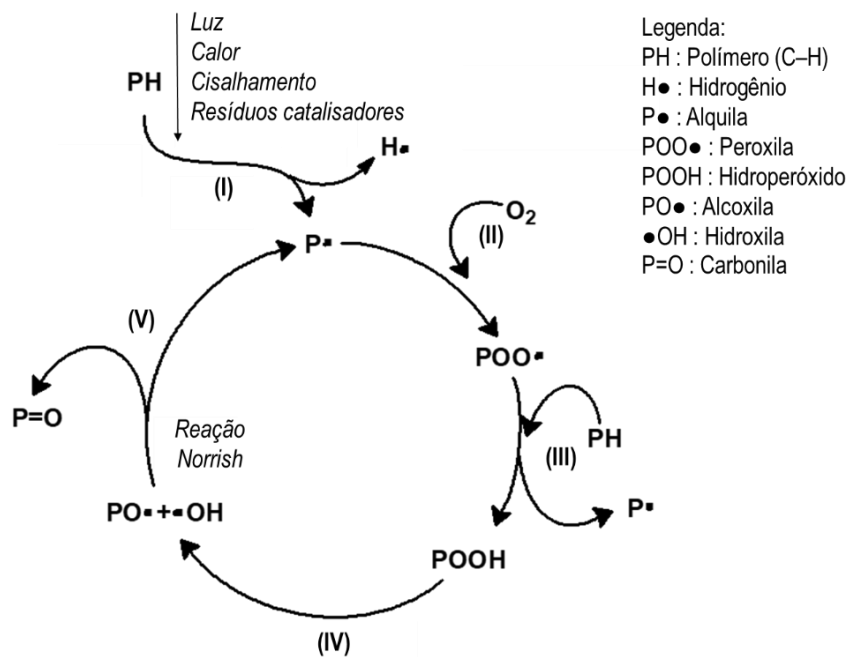
No mar, os microplásticos estão sujeitos aos processos de hidrólise e biodegradação. As reações ocorrem muito lentamente para resultar em níveis significativos de degradação polimérica comuns sob condições ambientais, como é observado em reações de degradação polimérica por luz UV, em que o mecanismo de degradação é significativamente mais rápido (ANDRADY, 2017). No caso da degradação térmica, é fortemente influenciada pelas condições ambientais de umidade, temperatura e luz UV de forma sinérgica, podem causar rápida degradação de plásticos filmes. Enquanto a biodegradação, realizada por microrganismos (bactérias e fungos), não é passível de ocorrer devido às moléculas de carbono na cadeia principal de polímeros sintéticos (KOROTCENKOV, 2020).

A degradação polimérica oxidativa pode ser explicada basicamente pela Figura 1, em que o início é causado pelos fatores ambientais (luz, calor e cisalhamento) e por catalisadores residuais, os quais provocam a formação do radical alquila ($P\bullet$) (I); a reação deste radical com O_2 leva à formação de peroxila ($POO\bullet$) (II) que dá origem ao processo autocatalítico, reação entre peroxila e hidrogênio de outra ligação (PH) formando o radical hidroperóxido ($POOH$) e dando início a outro ciclo (III). Em seguida, ocorre a quebra da ligação O–O formando os radicais alcóxido ($PO\bullet$) e hidroxilas (OH) (IV). A etapa final do ciclo de degradação (V) ocorre a formação de carbonilas ($P=O$) pela Reação Norrish, bem como, a cisão (quebra) da cadeia principal e início de outro ciclo com a formação de alquila ($P\bullet$).

Para que ocorra a cisão de cadeia, a energia localizada nesta ligação química (etapa V) deve ser superior à energia de ligação. Esta energia pode ser fornecida de diversas formas, assim como: (i) fotólise, causada por absorção de luz ou transferência de energia; (ii) termólise, em que há rompimento da ligação por efeito térmico (KOMATSU, 2016), ambos considerados degradação foto-oxidativa

e termo-oxidativa, respectivamente (KOROTCENKOV, 2020). Além do O_2 , a degradação oxidativa também ocorre sob a presença de ozônio (O_3), ainda que em concentrações muito pequenas, acelera acentuadamente o envelhecimento do material polimérico (KOROTCENKOV, 2020).

Figura 1. Processos de degradação polimérica.



Fonte: Autor da Tese.

A degradação hidrolítica desempenha papel sinérgico sob determinadas condições do meio como, por exemplo, sob elevadas temperaturas a ação da água tende a ser mais rápida na degradação, assim como, a influência da força dos ácidos e bases quando em contato com a água também interfere na degradação polimérica. Polímeros com maior quantidade de grupos funcionais tendem a ser mais suscetíveis à degradação hidrolítica, como por exemplo, poliésteres, poliamidas e poliuretano (KOROTCENKOV, 2020).

Estruturas cristalinas e amorfas dos polímeros também estão sujeitas à hidrólise e à outras reações de degradação por oxidação, sendo as regiões amorfas atingidas primeiramente e mais rápido do que as regiões cristalinas

(KOROTCENKOV, 2020). Com a oxidação da região amorfa nos estágios iniciais do intemperismo, resta a região cristalina, o que permite o aumento do grau de cristalinidade do plástico. Este aumento da cristalinidade também é causado pelos segmentos poliméricos resultantes da cisão de cadeia que migram para uma determinada parte do plástico, formando cristalitos em outras regiões por quimicristalização (ANDRADY, 2017).

Com a superfície plástica modificada contendo fissuras e rachaduras após as intempéries (incluindo calor e radiação UV), os microplásticos se tornam mais propensos aos mecanismos de sorção de contaminantes químicos a partir das águas superficiais ou coluna d'água. O intemperismo atua sobretudo na superfície plástica, onde são formados grupos químicos contendo oxigênio (ANDRADY, 2017) que implicam no aumento da reatividade e polaridade, tendo como consequência, além do aumento da área superficial, o aumento da porosidade e hidrofiliidade (ARTHAM et al., 2009; ASHTON et al., 2010; ENDO *et al*, 2005; HOLMES et al., 2012; MATO et al., 2001; TURNER e HOLMES, 2015). Estas alterações, por sua vez, podem aumentar a afinidade dos microplásticos à formação de biofilme, fixação de matéria orgânica, precipitação de grupos químicos, como óxidos e hidróxidos de Fe e Mn por exemplo, e adsorção de contaminantes químicos, causando sua descoloração (amarelado e amarronzado) (ANDRADY, 2017; ARTHAM et al., 2009; ASHTON et al., 2010; ENDO *et al*, 2005; HOLMES et al., 2012; MATO et al., 2001; OGATA et al., 2009; TANIGUCHI et al., 2016).

Visto que as reações de oxidação no plástico ocorrem de forma superficial e heterogênea em diferentes taxas conforme as partes amorfas e cristalinas, rachaduras são formadas nas regiões intercristalinas devido à propagação da oxidação em camadas mais profundas da parte amorfa, resultando na fragmentação. As forças mecânicas provenientes da ação das ondas, abrasão com areia e contato com organismos que atuam sobre os detritos plásticos já desgastados auxiliam neste processo de fragmentação em partículas cada vez menores (ANDRADY, 2017).

Resultados dos processos de intemperismo, sejam eles, físicos, químicos ou biológicos, provocam alterações na densidade, flutuabilidade, área superficial, tamanho e forma dos microplásticos e, conseqüentemente, interferem no seu transporte, bem como, perda da sua flutuabilidade e aumento na velocidade de submersão destas partículas plásticas durante o trajeto nos sistemas aquáticos

(MORET-FERGUSON et al., 2010; CHUBARENKO et al., 2016). Essas mudanças nas propriedades poliméricas dos microplásticos alteram seu comportamento e dispersão nos diversos compartimentos ambientais, aumentando sua disponibilidade aos organismos aquáticos residentes nas águas superficiais, coluna d'água, águas profundas e sedimentos por via ingestão (ANDRADY, 2017).

Comunidades microbianas provocam a formação de biofilmes, rachaduras e escavações nas superfícies de detritos plásticos marinhos como formas de degradação. Evidências de formação de microrganismos fototróficos², heterotróficos, simbiontes e predadores, sendo representados por protozoários, microalgas, cianobactérias, bactérias e fungos (DUSSUD et al., 2018; NETO et al., 2019).

4.5 Interação entre microplásticos e organismos aquáticos

Mais de 630 espécies de organismos aquáticos estão sujeitas à ingestão de microplásticos. Mamíferos, aves, peixes (incluindo espécies comerciais), invertebrados e zooplânctons se alimentam na zona fótica (águas superficiais), onde se encontram a maioria dos microplásticos recém introduzidos ao ambiente aquático, flutuantes e disponíveis a estes organismos (ANDRADY, 2017). Com a densidade e hidrofobicidade alteradas, devido às mudanças nas propriedades poliméricas causadas por fatores bióticos e abióticos, os microplásticos se tornam suspensos na coluna d'água e, por conseguinte, são depositados nos sedimentos. Essa mudança torna os microplásticos disponíveis aos organismos nectônicos³ e bentônicos⁴ e, sobretudo, podem ser transferidos aos níveis mais elevados da pirâmide alimentar, incluindo seres humanos que fazem uso da dieta de espécies comerciais (ERIKSSON e BURTON, 2003; FARRELL e NELSON, 2013; PAGTER et al., 2020; VAN CAUWENBERGHE et al., 2014).

²Microrganismos fototróficos contêm pigmentos que os permitem utilizar a luz como fonte de energia; heterotróficos requerem compostos orgânicos como fonte de carbono; simbiontes vivem em associações simbióticas com outros organismos.

³Organismos nectônicos: residem na coluna d'água e são capazes de se deslocar através da densidade da água.

⁴Organismos bentônicos: residem associados a um substrato, seja ele consolidado ou não; geralmente vivem em costões rochosos, águas profundas e sedimentos.

Organismos bentônicos vivem associados aos substratos consolidados (rochas) e não consolidados (sedimentos) presentes no fundo dos corpos d'água. Distribuem-se dentro ou sobre os sedimentos e recebem classificações específicas quanto ao tamanho, tipo e posição que ocupa no substrato. Desempenham papel central na dinâmica dos ecossistemas aquáticos, participando ativamente nos processos de mineralização e reciclagem da matéria orgânica e no fluxo de energia ao longo da cadeia trófica (CASTRO *et al.*, 2012), o que os tornam organismos sentinelas na avaliação da poluição e monitoramento ambiental.

Os sedimentos, por sua vez, acumulam grande parte dos detritos plásticos descartados nos oceanos. Cerca de 70% dos resíduos plásticos se encontram depositados no fundo dos oceanos em relação ao restante presente na superfície e coluna d'água (UNEP, 2016), o que torna os organismos bentônicos importantes indicadores da contaminação microplástica.

Os microplásticos podem ser ingeridos direta ou indiretamente pelo consumo de presas de baixo nível trófico. A ingestão de microplásticos causa obstrução física, comprometendo a capacidade de alimentação dos organismos, assim como, causam toxicidade e efeitos a níveis celulares e bioquímicos. Microplásticos são vetores de microrganismos e aditivos plásticos presentes em sua composição, bem como, de contaminantes químicos adsorvidos do ambiente, sendo lixiviados ou desorvidos para os organismos ou na região interna dos órgãos e tecidos. Microplásticos e compostos químicos presentes em sua composição podem ser transferidos ao longo da cadeia alimentar aquática e quando ingeridos, se acumulam no trato digestório e atingem o sistema circulatório (BROWNE *et al.*, 2008; NOBRE *et al.*, 2015; 1; VAN CAUWENBERGHE *et al.*, 2014).

Assim como qualquer material imerso no ambiente aquático, os microplásticos se tornam suscetíveis aos processos biológicos, assim como bioincrustação (colonização e crescimento de bactérias, algas e invertebrados sésseis), formação de biofilmes (comunidades compostas por bactérias, fungos e algas) em suas superfícies e biodegradação, eventos que interferem na fluidez dos microplásticos (ARTHAM *et al.*, 2009; LOBELLE e CANLIFFE, 2011).

Além de servir como substratos, os microplásticos podem transportar microrganismos patogênicos e espécies invasoras entre diferentes compartimentos ambientais marinhos e, como consequência, alterar a estrutura da comunidade

microbiana e causar desequilíbrio ecológico na fauna aquática. Além disso, microplásticos facilitam a migração de microrganismos entre a coluna d'água e os sedimentos, favorecendo o acúmulo e enriquecimento das comunidades microbianas alóctones nos sedimentos (OBERBECKMANN *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2020).

A superfície plástica cujas características hidrofóbicas e inertes favorecem a incrustação e rápida formação de biofilmes, o qual se forma primeiramente pela adsorção de moléculas orgânicas dissolvidas na água e posterior fixação de células bacterianas, células eucariontes, larvas e esporos (formas latentes de organismos ou embriões) e, subsequentemente, a fixação de invertebrados e algas, aumentando o grau de bioincrustação na superfície plástica. A concentração de nutrientes provenientes do biofilme na superfície estimula a respiração e o crescimento microbiano, criando um ambiente favorável à colonização desses organismos, conhecido como “plastifera” (ARTHAM *et al.*, 2009; LOBELLE e CUNLIFFE, 2011).

Superfícies plásticas se tornam um ambiente seletivo onde há fixação de comunidades microbianas que eventualmente não estão presentes no ambiente natural (WU *et al.*, 2020), como por exemplo, presença de bactérias capazes de degradar hidrocarbonetos e cianobactérias bentônicas que vivem associadas a algas marinhas. Microplásticos têm apresentado maior diversidade taxonômica de comunidades bacterianas, em especial espécies patogênicas (WU *et al.*, 2020), quando comparado aos táxons livres presentes nas águas superficiais e sedimentos, favorecendo a fixação de “bactérias específicas do plástico” em sua superfície, o que torna o plástico um novo *habitat* a ser compreendido na biodiversidade microbiana e na mudança dos ecossistemas marinhos (DUSSUD *et al.*, 2018).

4.6 Microplásticos e os impactos na saúde humana

Seres humanos estão expostos aos microplásticos no dia a dia pela ingestão de alimentos, incluindo água e bebidas, inalação do ar atmosférico e contato dérmico, sendo considerados como rotas de exposição (Figura 2). Também estão expostos aos microplásticos de forma intencional pelo uso de cosméticos e produtos de cuidados pessoais (NOR et al., 2021; PRATA, 2018; VETHAAK e LEGLER, 2021).

A inalação de microfibras têxteis e de partículas plásticas provenientes da abrasão de pneus e poeira em ambientes urbanos, incluindo o atrito em utensílios domésticos, são as principais fontes de microplásticos presentes na atmosfera (BOUCHER e FRIOT, 2017). O contato dérmico com estas partículas (< 100 nm) presentes na atmosfera pode levar ao estresse oxidativo e reações inflamatórias cutâneas, sendo uma rota de exposição menos significativa (PRATA et al., 2020).

Microplásticos têm se tornado onipresente na alimentação humana. Mesmo em níveis relativamente baixos, a exposição crônica pode comprometer a segurança alimentar e representar uma ameaça à saúde humana. A disponibilidade e a utilização do alimento são alguns dos pilares da segurança alimentar (FAO, 2009). Pescados e organismos marinhos de interesse comercial são a principal rota de exposição de microplásticos à saúde humana. São fortemente impactados pela contaminação microplástica e isso reflete no comprometimento e redução da cadeia alimentar como um todo, tendo como consequência a não disponibilidade de alimento, em especial para aqueles que vivem da pesca. No que se refere à utilização do alimento, relacionado às condições dos processos de produção e varejo alimentar, a presença de biofilmes na superfície dos microplásticos torna-os vetores de microrganismos patogênicos e consequente exposição destes microrganismos à saúde humana (DE-LA-TORRE, 2020).

As primeiras evidências da exposição humana aos microplásticos foi a presença destas partículas nas fezes, evidenciando a ingestão e posterior translocação ao sistema gastrointestinal (SCHWABL et al., 2019), o que levantou preocupações sobre a exposição real e impacto na saúde humana.

Além da obstrução física causada pelos microplásticos, há a presença de compostos químicos associados que são os aditivos plásticos inerentes e a adsorção de contaminantes presentes no ambiente (KOELMANS et al., 2016), os

quais são absorvidos pelo corpo humano, embora essa contribuição química seja relativamente baixa (NOR et al., 2021).

NOR et al. (2021) estimaram a entrada de microplásticos em 553 partículas/pessoa/dia e 883 partículas/pessoa/dia para crianças e adultos expostos à alimentos como frutos do mar (crustáceos, moluscos e peixes), água potável, sal de cozinha, bebidas (leite e cerveja) e ar atmosférico utilizando modelo probabilístico em sistemas fisiológico e farmacológico.

De acordo com estudos realizados em cultura celular humana, mamíferos e organismos aquáticos, os microplásticos ($< 10 \mu\text{m}$) são translocados do sistema gastrointestinal para o sistema circulatório e linfático, causando exposição sistêmica e acúmulo nos tecidos do fígado, rins, cérebro (12) e pulmão (AGÊNCIA FAPESP, 2021), enquanto partículas plásticas menores ($< 0,1 \mu\text{m}$) podem atingir o restante dos órgãos e atravessar membranas celulares e placentas (13).

Uma vez internalizados nos tecidos, os microplásticos podem causar uma variedade de efeitos biológicos incluindo toxicidade e consequente estresse oxidativo, bem como, secreção de citocinas, danos celulares, reações inflamatórias e imunológicas, danos ao DNA e efeitos neurotóxicos e metabólicos (VETHAAK e LEGLER, 2021). Entretanto, mecanismos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção ainda são desconhecidos na literatura (NOR et al., 2021).

Figura 2. Rotas de exposição de microplásticos para saúde humana.



Fonte: Autor da tese.

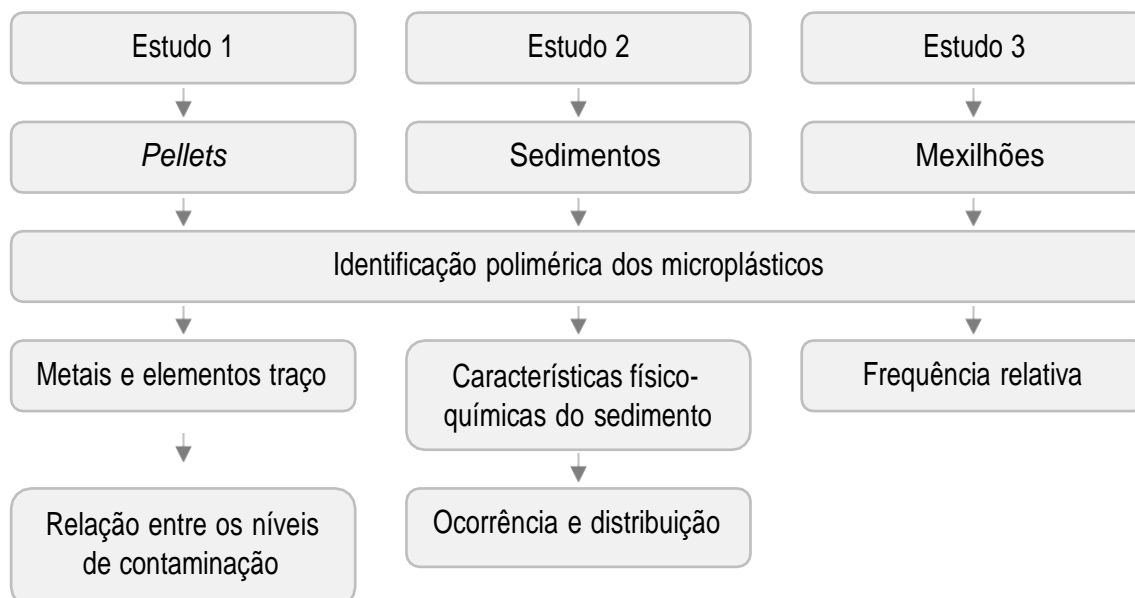
CAPÍTULO 5

Materiais e Métodos

5.1 Considerações iniciais

A fim de facilitar a realização e o desenvolvimento do presente trabalho, foi estabelecida uma divisão em três diferentes estudos abrangendo diferentes matrizes e compartimentos ambientais, como apresentado na Figura 3.

Figura 3. Divisão do presente trabalho em diferentes estudos.



Fonte: Autor da tese.

Estudo 1: Este estudo foi realizado visando a caracterização da matriz polimérica *pellets*, sendo coletados no sedimento superficial das regiões de praia e mangue e analisados quanto ao tipo polimérico utilizando as técnicas de espectrometria de massas precedida por pirólise (Py-GC/MS) e espectroscopia no

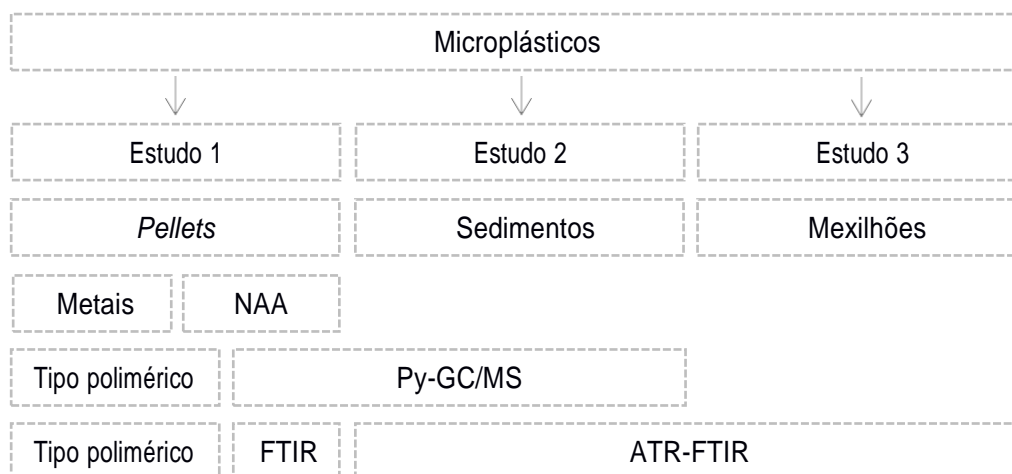
infravermelho (FTIR). A determinação da concentração de metais e elementos traço associados aos *pellets* coletados foi realizada utilizando Análise por Ativação Neutrônica.

Estudo 2: Refere-se à identificação e caracterização de microplásticos (fragmentos e linhas/fibras) coletados em amostras de sedimento (de fundo) estuarino. Os microplásticos quantificados e extraídos das amostras de sedimento foram analisados por Py-GC/MS e FTIR. Com os dados da quantificação de microplásticos de cada ponto amostrado, foi possível estabelecer uma distribuição e abundância de microplásticos em cada ponto.

Estudo 3: Direcionada para a avaliação da contaminação de microplásticos em mexilhões utilizados para consumo humano. Os organismos foram submetidos a um processo químico de extração de microplásticos, em que foram quantificados e comparados entre espécies e locais diferentes. Os microplásticos extraídos dos mexilhões foram analisados por ATR-FTIR.

Na Figura 4 estão apresentadas as técnicas utilizadas nos estudos.

Figura 4. Divisão em diferentes estudos e as técnicas analíticas utilizadas para caracterização dos microplásticos.



Fonte: Autor da tese.

ESTUDO 1

5.2 Pellets

5.2.1 Descrição da área de estudo

Na escolha dos locais para a coleta de *pellets*, como verificado na Figura 5, considerou-se uma área potencialmente contaminada e com fontes conhecidas de *pellets* plásticos (IZAR et al., 2019; MOREIRA et al., 2016; TURRA et al., 2014), localizada em um sistema estuarino que abriga um porto, um complexo industrial e uma área urbana densamente povoada, que é o Sistema Estuarino de Santos e São Vicente – SESS, localizado no litoral central de São Paulo, sudeste do Brasil ($23^{\circ}55'43,6''S$ – $46^{\circ}22'55''O$). O segundo local consistiu na praia de Boracéia, município de Bertioga ($22^{\circ}11'35''S$; $48^{\circ}46'44''O$), localizada no litoral mais ao norte do Estado de São Paulo e 70 km distante do SESS, onde grandes quantidades de *pellets* trazidos pelas correntes marítimas são depositados nas linhas de deixa da maré.

Figura 5. Mapa esquemático representando o SESS e o litoral da costa do Estado de São Paulo. Locais de coleta destacados em vermelho (mangue Jd. São Manoel) e azul (Praia de Boracéia). Destaques para o Polo Industrial de Cubatão, Porto de Santos (no Canal de Santos) e Terminal Portuário, localizado entre o Polo e o Porto.



Fonte: Autor da Tese.

O SESS compreende um conjunto de importantes ecossistemas como manguezais, bancos de areia, marés, recifes rochosos e enseadas, os quais são ameaçados pelas atividades humanas (ABESSA et al., 2008; CETESB, 2019; LAMPARELLI et al., 2001; TURRA et al., 2014). SESS possui padrão peculiar de circulação estuarina e envolve 4 canais principais: Canais de Santos (Canal do Porto) e de São Vicente, ambos considerados a frente estuarina e baixo estuário, respectivamente, e que envolvem a Ilha de São Vicente; Canal de Bertioga, que corre na direção N-NE próximo à Ilha de Santo Amaro; Canal de Piaçaguera (onde está localizado o Polo de Cubatão), situado na região alta do SSES (HARARI e CAMARGO, 1998).

Há diferença nos regimes hidrodinâmicos dentro do SESS, em especial na intensidade das correntes, entre a área costeira mais profunda e as regiões interiores rasas (HARARI e CAMARGO, 1998). As marés são semi-diurnas com desigualdades diurnas e sua propagação no estuário é condicionada por três fatores: Existência de eixos distintos de enchente e vazante; áreas de mangue que influenciam no escoamento por serem regiões de armazenamento e com circulação própria e a junção do estuário de São Vicente com o de Santos (PARREIRA, 2012). O local de coleta está localizado próximo a essa junção, na porção mais interna do estuário, cuja condição hidrodinâmica favorece o acúmulo de resíduos sólidos (GIMILIANI et al., 2016).

O Complexo Industrial de Cubatão e o Porto de Santos são fontes potenciais de *pellets* plásticos, pois incluem produtores, distribuidores, transformadores e terminais que compõem a cadeia produtiva do plástico, sendo comum as perdas de *pellets* ao longo desses processos (MANZANO, 2009; PEREIRA, 2014). Além disso, o Porto de Santos é um dos principais portos para movimentação de resinas plásticas do país e movimenta cerca de 633,4 milhões de toneladas de *pellets* (dados de 2011 a 2013), considerando as atividades de exportação e importação (PEREIRA, 2014) e tornando as praias próximas do Porto de Santos um *hotspot* de *pellets* (IZAR et al., 2019; MOREIRA et al., 2016; TURRA et al., 2014).

Por outro lado, a praia de Boraceia está localizada em uma região muito menos urbanizada e longe das influências industriais e portuárias. Está inserida na Área de Proteção Ambiental Marinha – APA Marinha do Litoral Centro. Consequentemente, baixos níveis de contaminação ambiental são esperados neste

local. Atualmente, essa praia é basicamente utilizada para turismo e lazer, apesar do recente crescimento populacional (CETESB, 2019).

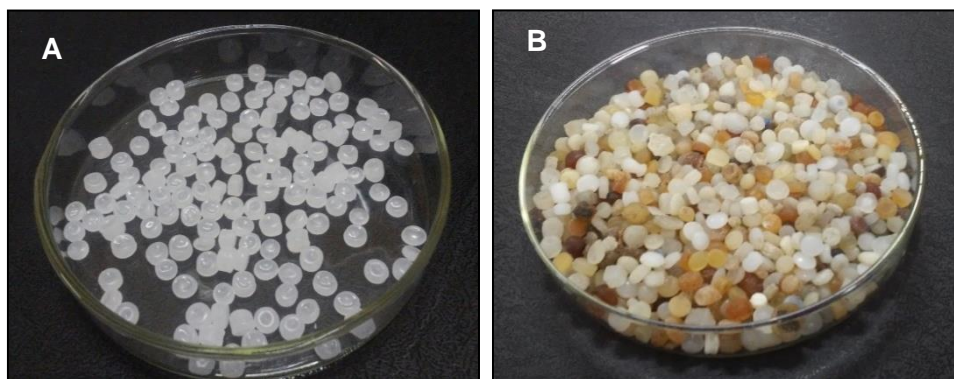
5.2.2 Coleta dos *pellets*

Cerca de 1000 *pellets* foram coletados de forma aleatória na superfície do sedimento de ambos os locais de amostragem (outubro de 2017). Na região de praia, os *pellets* foram coletados desde a região de berma, pós praia e linha de deixa da maré por 1 km de extensão, utilizando metodologia adaptada a partir dos estudos de ASHTON *et al.* (2010), MOREIRA *et al.* (2016) e VEDOLIN *et al.* (2018). Enquanto no mangue, os *pellets* foram coletados dentro de uma parcela medindo 10 m², metodologia aplicada para regiões de mangue (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 2015), realizada durante uma ação voluntária de limpeza organizada pelo Instituto Ecofaxina.

Após a coleta, os *pellets* foram lavados com água local e armazenados em recipientes de vidro. No laboratório, os *pellets* foram lavados com água deionizada e secos em condições ambientais por 24 h. Os *pellets* limpos foram separados conforme as seguintes categorias de cores: Brancos, translúcidos, amarelos e marrons para análises posteriores.

Pellets virgens, fornecidos pela Braskem (SA, São Paulo), foram utilizados como grupo controle na caracterização polimérica e usados como base de comparação quanto à presença e concentração de metais e elementos traço para *pellets* coletados em campo (Figura 6).

Figura 6. *Pellets* virgens (A) e *pellets* coletados em campo (B).



Fonte: Autor da Tese.

5.2.3 Identificação polimérica

Duas técnicas analíticas, Py-GC/MS e FTIR, foram utilizadas para realização da identificação polimérica dos *pellets* de polímeros padrões a fim de validar os resultados obtidos. Para as amostras de *pellets* coletados no ambiente, não foram realizadas as análises de Py-GC/MS devido à disponibilidade dos espectros obtidos por FTIR sendo utilizados como referência.

▪ Py-GC/MS

O sistema cromatográfico híbrido denominado de pirólise acoplada à cromatografia a gás e detector de espectrometria de massas (*Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry* – Py-GC/MS) é uma técnica analítica utilizada para obter informação estrutural molecular pela análise de produtos obtidos da degradação térmica da amostra. Esta técnica resulta na quebra das moléculas e formam fragmentos menores, os quais são separados por meio da cromatografia gasosa e posteriormente identificados pela espectrometria de massas, gerando cromatogramas específicos (SILVÉRIO et al., 2008; FRIES et al., 2013).

A metodologia utilizada nas análises de Py-GC/MS para o Estudo 1 teve como base os trabalhos desenvolvidos por CHRISSAFIS et al. (2014), FRIES et al. (2013), LUDA e DALL'ANESE (2014), os quais analisaram amostras de polímero (polietileno, polipropileno e poliestireno) por Py-GC/MS. As amostras de *pellets* virgens foram obtidas por raspagem com auxílio de lâmina, de modo que obtivesse tamanho ~1 mm de comprimento, transferidas ao amostrador do pirolisador (cadinho de inox) no sistema Py-GC/MS e pirolisadas a 700°C por 60 segundos. O pirolisador utilizado (Frontier Labs, modelo PY-3030D) foi do tipo *single-shot* (pirólise da amostra em uma única vez) com microforno e conectado ao sistema GC/MS, Shimadzu modelo QP5000 cujo equipamento está inserido no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais – LAQA, no CEQMA, IPEN. Os gases resultantes da queima foram separados e quantificados pelo sistema GC/MS.

Para cada tipo de polímero foram aplicados diferentes métodos na programação do cromatógrafo. Para a amostra de PE, a temperatura da coluna foi de 40°C a 180°C com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹ e, então, até 300°C por

12 min a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A amostra de PP foi aquecida a 40°C por 2 min e posteriormente a 320°C por 26 min, a $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para PS, iniciou com 50°C por 2 min e, posteriormente, 300°C por 26 min, a $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A temperatura de injeção do GC, bem como a temperatura de interface GC/MS, foi de 300°C . A faixa de leitura no sistema MS variou de 50 a 400 massa/carga para polietileno, de 60 a 650 massa/carga para propileno e de 50 a 400 massa/carga para poliestireno. A ionização ocorreu por impacto de elétrons em modo positivo (EI+) com energia de 70 eV. O *split* aplicado para PE, PP e PS foi 31, 44 e 34, respectivamente. Os gases resultantes da queima das amostras foram transferidos pelo gás de arraste hélio pela coluna Ultra ALLOY-5 (apolar), cujas dimensões são: 30 m de comprimento, $0,25\ \mu\text{m}$ de espessura e 0,25 mm de diâmetro. O fluxo da coluna variou para cada tipo polimérico: $1,2\ \text{mL min}^{-1}$ para PE, $0,9\ \text{mL min}^{-1}$ para PP e $1,1\ \text{mL min}^{-1}$ para PS.

Antes da injeção das amostras, realizou-se uma análise do branco nas mesmas condições cromatográficas de análises para avaliar possíveis interferentes nos tempos de retenção das amostras. Os cromatogramas e os espectros de massa obtidos para cada amostra foram comparados com aqueles encontrados por TSUGE et al. (2011).

▪ FTIR

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica que permite identificar os polímeros com base na energia de absorção dos grupos funcionais característicos presentes na amostra analisada. A análise consiste das vibrações moleculares obtidas pela passagem da radiação infravermelha pela amostra (DÜMICHEN et al., 2015; STUART, 2004). A radiação infravermelha é convertida em energia de vibração molecular quando absorvida por uma molécula orgânica. Cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional nas estruturas moleculares. As vibrações dependem da composição e da estrutura molecular de cada substância, formando comprimentos de onda específicos (HIDALGO-RUZ et al., 2012; SILVERSTEIN et al., 2005).

Três *pellets* de cada cor (translúcido, branco, amarelo e marrom) (total de $n = 24$ *pellets* analisados de ambos os locais amostrados), bem como os *pellets* virgens, foram separados aleatoriamente e transformados em filmes plásticos. Cada *pellet* foi colocado entre duas folhas de polietileno tereftalato (PET) e estas colocadas entre duas placas de metal e, então, foram transferidos a uma prensa aquecedora a 160°C por 10 min. As amostras foram removidas e submergidas em água a temperatura ambiente por poucos segundos para resfriamento e posterior remoção dos filmes formados (ASTM, 1998; ASTM, 2002).

Os filmes foram colocados no amostrador do espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy* – FTIR), Shimadzu 8201 PC, no Laboratório de Polímeros do CEQMA, IPEN, para identificação polimérica e analisados com os seguintes parâmetros instrumentais: Leitura em intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 50. Os espectros foram obtidos em absorbância e comparados com o grupo controle de *pellets* virgens, sendo eles polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS). A interpretação das bandas de absorção dos espectros obtidos foi realizada com base nas comparações empíricas com as bandas descritas em HUMMEL (2002).

5.2.4 Determinação de metais e elementos traço

Pellets foram analisados por Análise de Ativação Neutrônica Instrumental (*Instrumental Neutron Activation Analysis* – INAA) para determinação de metais e elementos traço. Este procedimento, realizado de acordo com a metodologia aplicada por SOARES et al. (2005), consistiu na irradiação de aproximadamente 180 mg de *pellets* (equivalente a ~ 13 *pellets*) de cada categoria de cor (translúcido, branco, amarelo e marrom) para ambas as áreas de estudo.

As amostras foram pesadas em pequenas sacolas limpas de PE e transferidas ao Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1, no Centro do Reator de Pesquisa – CERPq, do IPEN, juntamente com os elementos sintéticos padrões. Duas irradiações foram realizadas de forma separada para determinar radioisótopos de vida curta e longa. As irradiações com duração de 15 s sob um

fluxo de nêutrons de $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ foram aplicadas para determinação de cloro (Cl), manganês (Mn) e sódio (Na) enquanto as irradiações com duração de 16 h sob fluxo de nêutrons de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ foram direcionadas para determinação dos elementos arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), lantânio (La), estrôncio (Sb), escândio (Sc) e zinco (Zn).

Após os tempos de decaimento, as amostras irradiadas e os elementos padrões foram medidos por um detector de germânio (Ge) hiperpuro GX2020 acoplado a um processador de espectro digital DAS 1000, ambos Canberra. A resolução (FWHM) do sistema variou de 0,90 a 1,87 keV para os picos de raios gamma e de 122 a 1332 keV para os picos de ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente.

Os radionuclídeos presentes nas amostras foram medidos duas vezes de acordo com suas meias-vidas e energias de raios gama. Logo, os espectros foram coletados e processados por um software Canberra Genie 2000 versão 3.1 para determinação das concentrações (obtidas em ng g^{-1} e $\mu\text{g g}^{-1}$) destes radionuclídeos, sendo calculadas por um método comparativo. Os radionuclídeos utilizados neste procedimento foram: ^{76}As , ^{115}Cd , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{140}La , ^{56}Mn , ^{122}Sb , ^{46}Sc and ^{65}Zn .

O controle de qualidade dos resultados foi avaliado pela análise de amostras de fígado bovino (NIST-1577b) do *National Institute of Standards and Technology* – NIST e polietileno (IMEP-10) do *Institute for Reference Materials and Measurements* – IRMM, como materiais de referência certificados.

Quanto aos elementos sintéticos padrões, obtidos por *Spex Certiprep Chemical*, foram preparados para uso no método comparativo do INAA. Para isso, um volume de 50 μL das soluções de cada elemento padrão foi transferido ao filtro de papel (nº 40), sendo posteriormente, secos em dessecadores a temperatura ambiente e analisados nas mesmas condições das amostras de *pellets*. A quantidade (em μg) utilizada de cada elemento foram: As (1,5), Cd (10,0), Co (0,15), Cr (2,0), Fe (360,0), La (0,5); Mn (4,0), Sb (0,60), Sc (0,10) e Zn (36,0).

▪ Fator de enriquecimento para metais e elementos traço em *pellets*

A origem antrópica ou litogênica dos elementos determinados na composição dos *pellets* não é clara. Com a determinação do fator de enriquecimento (*Enrichment Factor* – EF), é possível avaliar a ocorrência de

exposição ambiental e o enriquecimento antrópico de um determinado elemento na composição dos *pellets* (ASHTON et al., 2010; CETESB, 2013).

Para calcular os EFs de cada elemento determinado nos *pellets* coletados, foi estabelecida a razão entre as concentrações dos elementos e metais traço determinados nos *pellets* coletados (considerados valores locais) e as concentrações dos elementos determinados nos *pellets* virgens (considerados valores de referência), ambos obtidas pela técnica de INAA.

O Fe foi utilizado como elemento normalizador, este considerado estável e imóvel no ambiente (CETESB, 2013), por meio do limite de detecção obtido pela técnica INAA para *pellets* virgens (referência) e concentrações determinadas nos *pellets* do ambiente (local). A obtenção da EF é conforme a seguinte equação:

$$EF = \frac{\left(\frac{CE}{EN}\right)_{loc}}{\left(\frac{CE}{EN}\right)_{ref}}$$

Onde:

EF: Fator de enriquecimento

CE: Concentração do elemento

EN: Elemento normalizador

loc: Local; refere-se às concentrações dos elementos determinados nos *pellets* do ambiente

ref: Referência; refere-se às concentrações dos elementos determinados nos *pellets* virgens

▪ Análise estatística dos resultados

Análises de Componente Principal (*Principal Component Analysis* – PCA) e de Agrupamento (*Cluster Analysis*) com base na distância euclidiana por similaridade (dendrograma) foram aplicadas aos resultados das concentrações de metais e elementos traço de ambas as regiões de estudo a fim de identificar associações entre as concentrações dos metais e as categorias de *pellets* para cada local amostrado.

ESTUDO 2

5.3 Microplásticos em sedimentos estuarinos

5.3.1 Coleta e área de estudo

A amostragem de sedimento estuarino foi realizada em 10 pontos de coleta (Figura 7) totalizando duas campanhas (abril de 2018 e julho de 2019), tendo como finalidade a coleta nas proximidades de regiões com grandes aglomerações de submoradias e favelas de palafitas existentes ao longo do SESS (ver caracterização da área em 5.2.1) abrangendo os municípios de Santos e São Vicente. As coletas foram realizadas em parceria com a ONG Instituto Ecofaxina. Alguns pontos, entretanto, considerados potenciais fontes de descarte de resíduos industriais, também foram inseridos na amostragem como forma de comparar posteriormente os resultados entre as regiões industriais e favelas de palafitas.

Além da presença do Porto de Santos e do Complexo Industrial de Cubatão, os canais estuarinos e trechos de rios do SESS estão sob influência direta do regime de marés, bem como, abrange importante ecossistema de manguezal, considerada uma Área de Preservação Permanente bastante impactada pelas atividades humanas de ocupação irregular (MOSCHETTO et al., 2021) e presença de antigos aterros sanitários municipais e lixões (ABESSA et al., 2008; CETESB, 2019; LAMPARELLI et al., 2001).

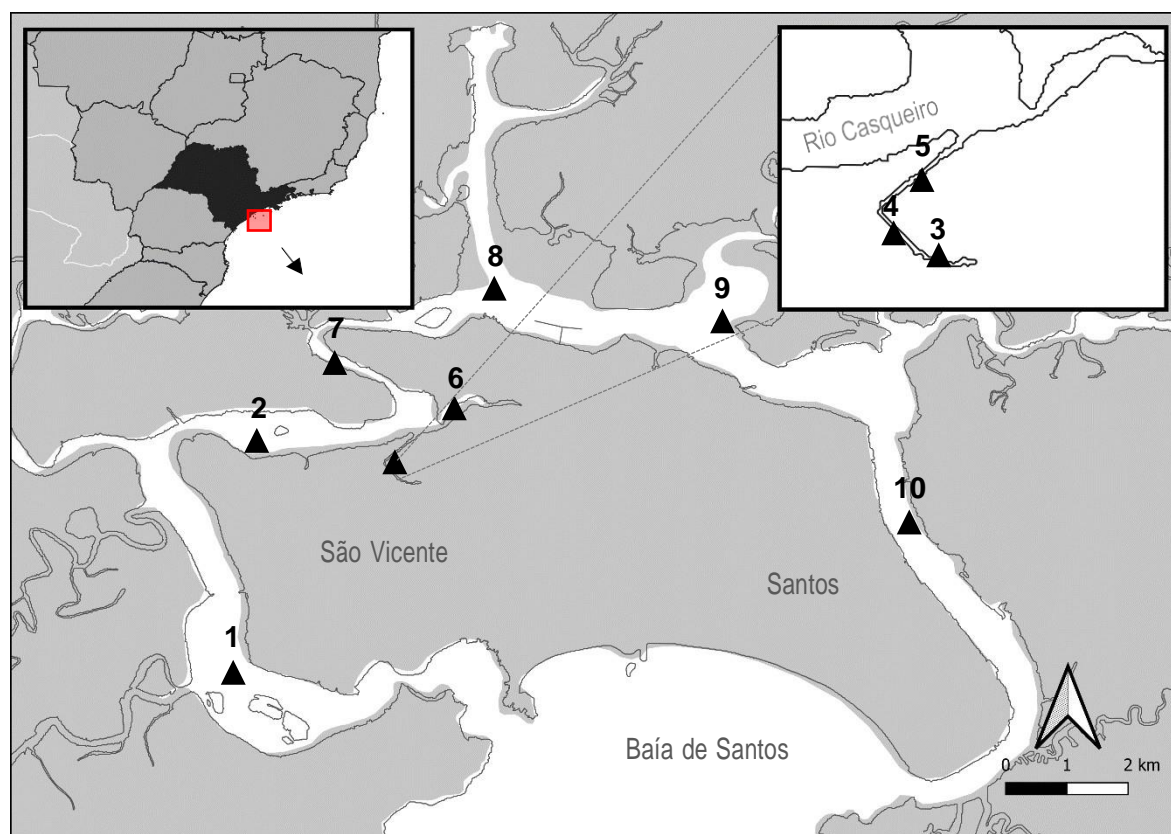
As favelas de palafitas representam um dos temas mais preocupantes do ponto de vista ambiental na região. Além de destruírem as últimas áreas remanescentes de manguezal de sua porção insular, caracterizam-se como uma das principais fontes poluidoras do sistema estuarino, em consequência do descarte ilegal de resíduos sólidos e efluentes sanitários que ocorre diariamente em grandes quantidades no ecossistema.

As maiores favelas de palafitas presentes no SESS estão localizadas na comunidade Dique da Vila Gilda, com mais de 20 mil habitantes (RIBEIRO, 2018); Bairro Jardim São Manoel, o qual possui dois núcleos distintos, uma parte urbanizada com 4553 habitantes e a outra parte na área de mangue, com cerca de

7 mil pessoas vivendo em palafitas construídas sem infraestrutura de saneamento e coleta de resíduos sólidos (PARREIRA, 2012; QUIERATI, 2018; SOUZA, 2012); Vila Alemoa, com mais de 2 mil hab. e Vila dos Criadores, com mais de mil hab. (INSTITUTO ECOFAXINA, 2018).

Os pontos e as coordenadas geográficas da coleta de sedimento estão representados na Figura 7 e Tabela 1, sendo os seguintes locais: (1) Canal de São Vicente, próximo à comunidade México 70; (2) Largo da Pompeba; (3 a 5) Rio dos Bugres, próximo à comunidade Dique da Vila Gilda; (6) Comunidade Jardim São Manoel; (7) Rio Casqueiro; (8) Foz do Canal de Piaçaguera; (9) Ilha do Barnabé; (10) Canal de Santos, em frente à comunidade dos Navegantes.

Figura 7. Representação esquemática dos pontos amostrados para coleta de amostras de sedimento no SESS.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos pontos amostrados para coleta de amostras de sedimento no SESS.

Ponto	Local	Latitude	Longitude
Ponto 1	Canal de São Vicente	23°58'22,60"S	46°24'53,35"O
Ponto 2	Largo da Pompeba	23°56'11,89"S	46°24'51,05"O
Ponto 3	Rio dos Bugres I	23°56'50,15"S	46°22'57,26"O
Ponto 4	Rio dos Bugres II	23°56'40,62"S	46°23'6,66"O
Ponto 5	Rio dos Bugres III	23°56'26,85"S	46°23'30,09"O
Ponto 6	Jardim São Manoel	23°55'55,86"S	46°22'48,15"O
Ponto 7	Rio Casqueiro	23°55'20,00"S	46°24'7,56"O
Ponto 8	Foz do Canal de Piaçaguera	23°54'44,61"S	46°22'44,14"O
Ponto 9	Ilha do Barnabé	23°55'5,57"S	46°20'7,72"O
Ponto 10	Canal de Santos	23°56'59,94"S	46°18'20,37"O

Fonte: Autor da tese.

Cerca de 8 kg de amostras de sedimento foram coletadas com auxílio de uma draga *Van Veen* e utilizando amostragem do tipo integrada, em que foram consideradas três subamostras para cada local (USEPA, 2001). Em seguida, as amostras foram misturadas e armazenadas em sacos plásticos resistentes previamente identificados e mantidos refrigerados até sua análise.

5.3.2 Caracterização do sedimento

As amostras de sedimento foram caracterizadas quanto à granulometria, teores de matéria orgânica (MO), umidade e carbonato de cálcio (CaCO₃). Para a maioria dessas análises sedimentológicas, com exceção do teor de umidade, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 50°C entre 12h e 48h, dependendo do tipo de sedimento, e desagregadas com auxílio de almofariz (LEWIS e McCONCHIE, 1994).

▪ **Granulometria a *laser***

As amostras secas foram peneiradas em malha de 1 mm e separadas por quarteamento. Cerca de 0,5 g dessas amostras separadas foram inseridas no analisador de tamanho de partículas por difração a *laser* Malvern Mastersizer 2000 com sistema de dispersão líquida (LEWIS e McCONCHIE, 1994), inserido no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências – IGc, na Universidade de São Paulo – USP.

Para cada local amostrado, realizou-se duas leituras para obtenção da distribuição média do tamanho dos grãos de sedimento. Antes de cada leitura, foi efetuada uma análise do *background*.

Do ponto de vista geológico, o desvio padrão significa a tendência de os grãos se distribuírem em torno do valor médio, ou seja, relaciona-se com a competência dos diferentes agentes geológicos em selecionar com maior, ou melhor, eficácia um determinado tamanho de grão. Um sedimento bem selecionado significa, um sedimento com pequena dispersão dos seus valores granulométricos (JESUS e ANDRADE, 2013).

Resultados de diâmetro médio são empregados na definição das áreas de influência de domínios fluviais e marinhos, de áreas-fontes localizadas e à energia do meio transportador (PONÇANO, 1986).

▪ **Teor de matéria orgânica – MO**

Dois gramas de amostras previamente secas foram colocados em cápsulas de porcelana (previamente pesadas e taradas) e levadas à mufla a 550°C por 4h para queima da MO. O processo de pesagem e tara das cápsulas foi realizada três vezes para cada amostra antes da queima (COTTA, 2003).

Após a queima, as amostras foram pesadas em balança analítica para registro da massa final. Para obtenção do teor de MO, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\text{Teor (\%)} = (m_i - m_f) / m_i \cdot 100$$

Onde,

m_i : massa inicial da amostra antes da queima;

m_f : massa final da amostra após a queima.

Considerando que foram realizadas três réplicas para cada local, o teor de MO foi obtido a partir da média total.

▪ Teor de umidade

Cerca de 10 g de amostra úmida de sedimento foram pesadas em balança analítica (massa úmida = m_i) e em seguida, foram secas em estufa a 50°C entre 12h e 48h (LEWIS e McCONCHIE, 1994). Após a secagem, obteve-se a massa final (massa seca = m_f) e, utilizando a mesma fórmula aplicada para o teor de MO, foi determinado o teor de umidade das três réplicas analisadas e, então, foi obtida a média total.

▪ Teor de carbonato de cálcio – CaCO_3

Dez gramas de amostras secas de sedimento foram colocados em béqueres de 200 mL e adicionada solução de ácido clorídrico (HCl) 10% (até cobrir a amostra). Após cessar a reação, as amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 50°C entre 12h e 48h (LEWIS e McCONCHIE, 1994). Quando secas, as amostras foram pesadas e o teor de CaCO_3 foi obtido com a média total das três réplicas utilizando a fórmula apresentada anteriormente.

5.3.3 Quantificação de microplásticos

▪ Preparo das amostras de sedimento

Para quantificar os microplásticos presentes nas amostras de sedimento, foi necessário realizar a secagem e o peneiramento de uma determinada quantidade de sedimento, o suficiente para visualizar as partículas plásticas e fazer a quantificação, bem como, não acumular nem sobrepor materiais sólidos tornando impossível a leitura em estereomicroscópio (lupa), como visualizado no esquema da Figura 8.

Por se tratar de um sedimento de mangue, cuja presença de matéria orgânica e excesso de detritos são característicos, foi estabelecida uma metodologia sem qualquer uso de reagentes químicos e relativamente mais rápida (GIMILIANI et al., 2020) do que os protocolos internacionais de estudos com microplásticos em sedimentos (FRIAS et al., 2019; NOAA, 2015).

Estes protocolos têm adotado o uso de reagentes químicos para a retirada de matéria orgânica, o que demanda maior tempo de preparo das amostras e não elimina os detritos presentes, dificultando a quantificação dos microplásticos.

O procedimento se baseou na adaptação do método usado na análise clástica granulométrica de sedimentos. A distribuição tamanho-frequência de microplásticos foi analisada por peneiramento, com intervalos de malha de 0,25 phi. Primeiramente, foi necessário realizar a homogeneização de cada amostra de sedimento coletada em campo, seguida da secagem de 500 g em estufa a 50°C, por período variando entre 12h e 48h (LEWIS e McCONCHIE, 1994), dependendo do teor de umidade do sedimento analisado. Em seguida, foram separadas três (pseudo) réplicas de 20 g para o peneiramento sequencial a úmido (com água potável) nas seguintes malhas: 2,0; 1,0; 0,5 e 0,25 mm.

Após o peneiramento, as amostras retidas em cada malha foram retiradas e colocadas em placas de Petri (previamente pesadas e taradas). Em seguida, foram secas em estufa a 50°C por 12 h e, quando secas, foram pesadas em balança analítica para obtenção da massa da amostra retida em cada malha, descontando as taras das respectivas placas de Petri.

Durante a secagem e o peneiramento das amostras de sedimento, utilizou-se dois “brancos” em placas de Petri pequenas: (1) com membrana de filtro (0,45 µm) e (2) água potável, ambas secas nas mesmas condições das amostras.

O uso desses “brancos” possibilitou o controle e a identificação de contaminação das amostras por fibras sintéticas e outros microplásticos presentes no ambiente do laboratório, evitando gerar resultados falso positivos (FRIAS et al., 2019).

▪ **Quantificação dos microplásticos**

O material retido em cada malha granulométrica foi visualizado em lupa com resolução de 0,7 a 1,5 vezes de aumento para quantificar fragmentos e linhas plásticas presentes nas amostras de sedimento. O método de quantificação baseou-se na média total obtida na contagem das 5 réplicas de cada amostra, gerando resultados em microplásticos por 20 gramas de sedimento.

A leitura dos “brancos” foi realizada antes da leitura das amostras para correta quantificação dos fragmentos e linhas provenientes do real ambiente e não da contaminação no laboratório. A identificação de fibras ou fragmentos plásticos em ambos (brancos e amostras) foi desconsiderada na contagem de microplásticos. O procedimento permite a correta quantificação das partículas plásticas provenientes do real ambiente e não da contaminação no laboratório.

Foi utilizado um padrão de reconhecimento com base nas descrições feitas por NOAA (2015), NOR e OBBARD (2014) e contagem visual por lupa dos materiais plásticos. Pinças de inox foram usadas para auxiliar na busca ativa dos microplásticos e sua separação dos fragmentos, de forma a facilitar sua visualização. Os fragmentos plásticos foram identificados como aqueles com cores vibrantes, coloridos, opacos, transparentes e formas irregulares. Linhas coloridas, transparentes com espessura uniforme, em aglomerados com outros resíduos, também foram identificadas. Para confirmar a constituição das partículas plásticas durante o exame em estereoscópio, com auxílio de uma pinça, o fragmento foi macerado ou arrastado. Se os materiais se desfizessem ou pulverizassem, não eram considerados compostos plásticos. Se as partículas mantivessem sua forma, seriam separadas e identificadas corretamente como plástico NOAA (2015). Uma

das características importantes dos plásticos é a eletricidade estática, em que o plástico é atraído ao aproximar a ponta da pinça, sendo este procedimento aplicado na contagem de fragmentos e linhas do presente método. Entretanto, a eletricidade estática pode não estar presente em partículas plásticas úmidas (WALDMAN, 2021)⁵, sendo que esta técnica de atração pela pinça não deve ser aplicada isoladamente para auxiliar na quantificação visual de microplásticos nas amostras de sedimento.

5.3.4 Extração e caracterização dos microplásticos

Após a quantificação dos microplásticos nas amostras de sedimento, os fragmentos e linhas presentes nas malhas de 2,0; 1,0 e 0,5 mm de cada ponto amostrado foram extraídos com pinça e separados para posteriores análises de identificação polimérica. Em cada malha granulométrica foram extraídos e separados no mínimo 3 microplásticos, com características mais representativas e diferentes entre si. Partículas retidas na malha de 0,25 mm não foram possíveis de serem retiradas devido ao seu pequeno tamanho e invisibilidade a olho nu.

5.3.5 Identificação polimérica

A utilização de duas técnicas analíticas para identificação polimérica é uma forma de validar e confirmar os resultados obtidos em uma amostra. As análises de Py-GC/MS foram realizadas para algumas amostras selecionadas aleatoriamente devido à pouca quantidade disponível e por se tratar de uma técnica destrutiva e pouco mais demorada (leitura de ~30 min para cada amostra) do que as análises em ATR-FTIR (leitura de ~3 min).

⁵ Comunicação pessoal, fornecida por WALDMAN, W.R., via *google meet*, 2021.

▪ Py-GC/MS

De cada microplástico extraído das amostras, foi retirada uma partícula com tamanho < 1 mm de comprimento com auxílio de um estilete e posteriormente transferida ao amostrador do pirolisador (cadinho de inox) no sistema Py-GC/MS. O método utilizado para esta análise teve como base a metodologia de TSUGE et al (2011), para abrangência de todos os tipos poliméricos, diferentemente dos métodos utilizados no Estudo 1 para identificação polimérica de *pellets* virgens (ver seção 5.3.3), específicos para cada polímero.

No sistema GC, a temperatura da coluna iniciou-se de 40°C (por 2 min) até 320°C com taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ por 13min. A faixa de leitura no sistema MS variou de 45 a 300 massa/carga e o *split* aplicado foi de 45 com energia de ionização 70 eV. Os gases resultantes da queima das amostras foram transferidos pelo gás de arraste hélio pela coluna Ultra ALLOY-5 (apolar), cujas dimensões são: 30 m de comprimento, 0,25 µm de espessura e 0,25 mm de diâmetro. O pirolisador utilizado (*Frontier Labs*, modelo PY-3030D) é do tipo *single-shot* (pirólise da amostra em uma única vez) com microforno e conectado ao sistema GC/MS, Shimadzu modelo QP5000, cujo equipamento se encontra inserido no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais – LAQA, no CEQMA, IPEN. Os gases resultantes da queima foram separados e quantificados pelo sistema GC/MS.

Antes de cada análise da amostra, foi realizada uma análise de um “branco” nas mesmas condições cromatográficas de análises para avaliar possíveis interferentes nos tempos de retenção das amostras e os cromatogramas e espectros de massa obtidos foram comparados com aqueles encontrados por TSUGE et al. (2011).

▪ FTIR com modo ATR

Os microplásticos extraídos das amostras de sedimento tiveram tamanho menor (< 2 mm) do que os microplásticos analisados no Estudo 1. O uso da técnica FTIR com modo ATR (*Attenuated Total Reflectance* – refletância total atenuada) permite análise de partículas menores e alta precisão devido ao modo de refletância

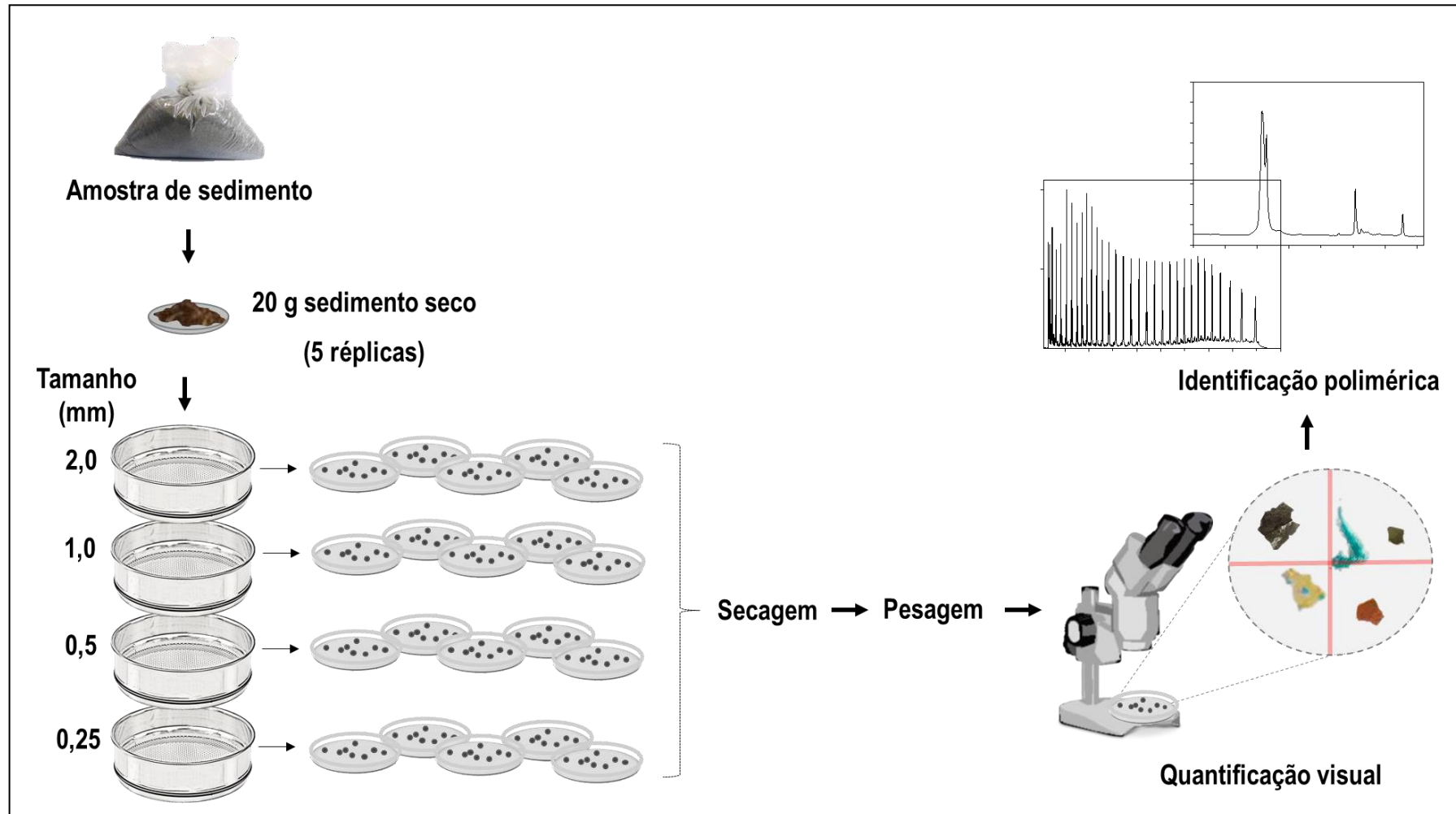
da luz de infravermelho que atravessa o cristal de ATR e a amostra. A radiação atenuada resultante é medida em comprimento de onda pelo espectrômetro, gerando as características espectrais de absorção da amostra (STUART, 2004).

As análises de ATR-FTIR foram realizadas pelo centro de Ciência e Tecnologia dos Minerais e Meio Ambiente – CTMI no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN (Belo Horizonte, MG), membro da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN.

O cristal de ATR utilizado foi o diamante e os parâmetros instrumentais utilizados para o espectrômetro de FTIR, modelo Vertex 70v da Bruker foram: leitura em intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} no modo transmitância (sendo convertido para absorbância posteriormente no *software* OriginLab) com resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 64. No caso das análises de amostras escuras, foi utilizado germânio como cristal de ATR.

Os resultados das análises foram plotados em gráficos para obtenção dos espectros. Cada espectro foi avaliado conforme a identificação dos picos característicos por meio da comparação empírica com os padrões de polímeros (PE, PP e PS) obtidos no Estudo 1 e com os trabalhos de BELTRÁN e MARCILLA (1997), COLTRO et al. (2013), DIAS et al. (2010), DUAN et al. (2008), FERREIRA et al. (2018), HAGHIGHI-YAZDI e LEE-SULLIVAN (2015), HUMMEL (2002), IOAKEIMIDIS et al. (2016), JUNG te al. (2018), LUCENA (2005), PARSHIN et al. (2013), PEREIRA et al. (2017) e REHMAN et al. (1997)

Figura 8. Etapas da metodologia estabelecida para extração e análise de microplásticos em amostras de sedimento estuarino.



Fonte: Autor da tese.

ESTUDO 3

5.4 Microplásticos em mexilhões

Mexilhões são organismos bentônicos que vivem associados aos substratos, sejam eles consolidados (costões rochosos) ou não (substrato arenoso). São moluscos bivalves filtradores da coluna d'água com capacidade de filtração de 5 litros por hora. Alimentam-se de fitoplâncton e matéria orgânica e acumulam contaminantes presentes na água, sendo uma das principais características que os tornam excelentes bioindicadores de contaminação ambiental. Fazem parte da cadeia trófica aquática (peixes, gastrópodes carnívoros e estrelas-do-mar) e são extensivamente utilizados na dieta alimentar humana pelo consumo de frutos do mar, evidenciando sua importância ecológica e na saúde humana. Além disso, possuem ampla distribuição, tolerância às variáveis ambientais, rápido crescimento e facilidade de manutenção em laboratório (DING et al., 2018; FAO, 2021; MARTINEZ-ALBORES et al., 2020; RENZI et al., 2018).

Os microplásticos são capturados e manipulados pelos organismos filtradores (moluscos bivalves) da mesma forma que as partículas naturais. As partículas plásticas ingeridas são incorporadas pelas células epiteliais do trato intestinal e podem ser transportadas ao sistema circulatório (BROWNE et al., 2008). Como todos os organismos bivalves, os mexilhões realizam rápida depuração dos microplásticos ingeridos e presentes na coluna d'água e sua eliminação é feita pelas fezes e pseudo-fezes em menos de 3 h (GONÇALVES et al., 2019; WARD et al., 2019).

Efeitos a níveis celulares e moleculares potencialmente provocados por microplásticos não têm sido reportados nos mexilhões das espécies *M. galloprovincialis* e *P. perna* quando expostos a condições experimentais realísticas (GONÇALVES et al., 2019; SANTANA et al., 2018), evidenciando a capacidade de adaptação dos organismos aos microplásticos (GONÇALVES et al., 2019; SANTANA et al., 2018).

Neste estudo, foram utilizadas duas espécies comerciais de mexilhão e de diferentes países: *Mytilus galloprovincialis* e *Perna perna*. A espécie de mexilhão

M. galloprovincialis (Lamarck, 1819) é originária do Mar Mediterrâneo (SUREDA et al., 2018). É comumente utilizada em pesquisas voltadas para contaminação aquática e no consumo humano (DING et al., 2021; PEQUENO et al., 2021). Atualmente, sua distribuição tem sido reportada em diversos países da Ásia, América do Norte e do Sul, África e Oceania. Recentemente, a espécie foi reportada pela primeira vez na costa sul brasileira. É conhecida por seu potencial invasor e pode se tornar um problema ambiental para o comércio de frutos do mar e comunidades costeiras, pois compete com as espécies locais (BELZ et al., 2020).

O cultivo de *M. galloprovincialis* é realizado, principalmente, na Galícia, noroeste da Espanha, assim como, em toda costa do Mar Mediterrâneo e em alguns países como China, África do Sul, Rússia e Ucrânia. A criação de mexilhões é geralmente feita em fazendas de maricultura ou, como são mais conhecidas, como miticultura, ou ainda, cultivo de mexilhões em corda suspensa (FAO, 2021; PIERRI et al., 2016; MARENZI e BRANCO, 2005). As cordas são sustentadas por balsas, armações de madeira, ou ainda, em palangres com boias de plástico flutuantes. Uma parte dos organismos recolhidos são transportados em sacos de *nylon* para tanques de depuração e vendidos com as conchas (FAO, 2021).

O processo de depuração é o método mais comum de lavagem e combate de poluentes de veiculação hídrica em bivalves utilizando água do mar purificada. O método é eficaz na melhoria da qualidade microbiológica, entretanto, não elimina outros riscos, por exemplo, provenientes de vírus e metais pesados (MARTINEZ-ALBORES et al., 2020).

Com relação ao mexilhão da espécie *P. perna* (Linnaeus, 1758), é nativa do litoral brasileiro, sendo especialmente abundante desde o estado do Espírito Santo até Santa Catarina. Entretanto, sua distribuição também é verificada no continente africano (PIERRI et al., 2016). A espécie também é cultivada em miticultura (BIRNSTIEL et al., 2019; PIERRI et al., 2016; MARENZI e BRANCO, 2005) nos municípios do litoral de São Paulo, como Cananeia, Ubatuba e Caraguatatuba (IEA, 2021), bem como no Rio de Janeiro (BIRNSTIEL et al., 2019) e, principalmente, no estado de Santa Catarina, onde corresponde a cerca de 95% da produção nacional de mexilhões *P. perna* (MARENZI e BRANCO, 2005).

5.4.1 Obtenção dos organismos

Organismos de *M. galloprovincialis* foram obtidos em uma rede de supermercados da região de Almada, a 12 km de Lisboa, em Portugal (Figura 9). Cerca de 1 kg de organismos frescos e refrigerados (n = 71 indivíduos; lote 26619), equivalente a uma porção para refeição, foi transportado em isopor ao Laboratório de Ecologia Aquática, na FCT/NOVA, para dissecação e preparo das amostras.

De acordo com a procedência descrita na embalagem dos mexilhões, os organismos obtidos foram provenientes de mitilicultura realizada na Espanha, cuja localidade não foi especificada, onde provavelmente receberam processo de depuração em tanques, sendo um procedimento comum adotado na região.

Figura 9. Mapa esquemático mostrando os locais de mitilicultura (1) e mercado (2) em que foram obtidos os organismos *M. galloprovincialis*.



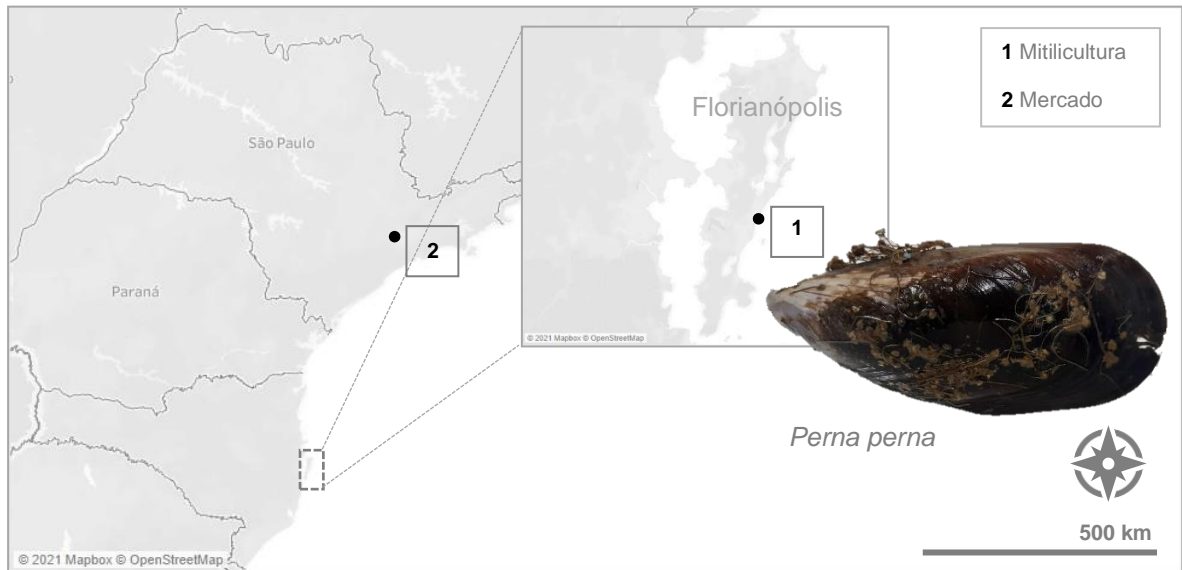
Fonte: Autor da tese.

Quanto à espécie de mexilhão brasileira *P. perna*, foram obtidos 78 organismos em uma peixaria no Mercado de Pinheiros, em São Paulo, Brasil (Figura 10). Os organismos foram provenientes de mitilicultura localizada em Campeche, Florianópolis, capital de Santa Catarina, Brasil.

De acordo com as informações fornecidas pelo produtor, os organismos foram retirados dos cabos de cultivo e, posteriormente, lavados com água do mar

e separados conforme os tamanhos comerciais. Em seguida, os organismos foram lavados com água potável e cloro, embalados e colocados em caixas com gelo para transporte e comercialização. Os organismos foram mantidos vivos durante todo o processo, evitando atrito entre eles para não causar estresse.

Figura 10. Mapa esquemático mostrando os locais de mitilicultura (1) e mercado (2) em que foram obtidos os organismos *P. perna*.



Fonte: Autor da tese.

5.4.2 Preparo das amostras

Os organismos ($n = 71$ de cada espécie) foram, primeiramente, pesados (com casca) em balança analítica e medidos com auxílio de paquímetro para obtenção da massa e comprimento. Em seguida, foi realizada a dissecação de cada organismo e pesagem para obtenção da massa úmida (sem casca). Os organismos foram transferidos para recipientes de vidro individuais onde foi adicionada solução de hidróxido de potássio (KOH) 10% até cobrir totalmente a amostra. Os recipientes foram cobertos com placas de Petri e mantidos por 24 h em capela com exaustor para digestão completa do material biológico.

No caso dos mexilhões *P. perna*, os recipientes contendo as amostras e a solução de KOH 10% foram mantidos em estufa a 40°C por 24 h como forma de acelerar a digestão do tecido biológico. Após a digestão total dos organismos, as

amostras foram filtradas em sistema de filtração a vácuo com membrana de fibra de vidro (malha de 1,2 μm) e os filtros foram separados para posterior avaliação.

Juntamente às etapas de pesagem, dissecação e digestão, foram colocadas membranas de fibra de vidro em placas de Petri próximas da realização destes procedimentos como forma de controle da contaminação por microplásticos provenientes de roupas e atmosfera do laboratório.

A metodologia utilizada para ambas as espécies foi realizada conforme o trabalho de BESSA et al. (2019), cujo método foi estabelecido para análises de microplásticos em organismos marinhos pelos pesquisadores do MARE/FCT-NOVA, Portugal. No caso da espécie brasileira, a mesma metodologia utilizada foi adaptada de acordo com KARAMI et al. (2017) para o uso de aquecimento das amostras durante a digestão, pois os organismos da espécie brasileira apresentaram fluidos corporais mais densos/concentrados do que a espécie mediterrânea, o que dificultou sua filtração. Portanto, o uso do aquecimento favoreceu a melhor digestão da solução biológica e melhorou sua filtração.

Para verificar a condição corporal e o estado fisiológico dos organismos utilizados neste estudo, foi determinado o fator de condição (Kn), cuja medida quantitativa pode ser considerada um índice corporal que reflete as interações entre os organismos e os fatores bióticos e abióticos (EMBRAPA, 2009). Com os dados da massa (sem casca) e comprimento dos organismos, foi determinado o coeficiente de regressão e, em seguida, calculada a massa esperada e o valor de Kn (razão entre massa observada e massa esperada). Se Kn for > 1 , a massa observada está acima da massa esperada; Se Kn for < 1 , a massa observada está abaixo da massa esperada.

5.4.3 Quantificação de microplásticos

As amostras retidas no filtro de membrana foram verificadas em microscópio estereoscópio (lupa) para quantificação dos microplásticos. Os resultados foram obtidos em frequência relativa de microplásticos (%), sendo a razão entre mexilhões contaminados por microplásticos e o número total de organismos

analisados, assim como, microplásticos por organismo (itens org⁻¹) e microplásticos por grama com base na massa úmida total (itens g⁻¹).

Como forma de estimar o consumo humano de partículas plásticas presentes nas amostras de mexilhões em g/pessoa/ano, os resultados da abundância de microplásticos g⁻¹ de massa úmida obtidos foram multiplicados pela massa de molusco ingerido por ano estabelecido pela organização das Nações Unidas FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAOSTAT, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FBS>). para os respectivos países Brasil e Portugal (ANEXO 1).

5.4.4 Identificação polimérica

A identificação das amostras foi realizada utilizando μ -FTIR cuja técnica analítica é relativamente recente e possui alta sensibilidade e alta resolução espacial que permite a identificação de amostras micrométricas (STUART, 2004). O espectrômetro utilizado, modelo Lumos da Bruker, possui microscópio acoplado e a identificação foi feita por imageamento sob as seguintes condições de análises: leitura em intervalo de 4500 a 600 cm⁻¹ no modo transmitância (sendo convertido posteriormente para absorbância no *software* OriginLab), com resolução de 4 cm⁻¹ e número de varreduras igual a 128.

5.4.5 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados quanto à distribuição normal e homogêneo utilizando o teste *Shapiro-Wilk* e teste *Levene* (ambos com nível de significância $p = 0,05$), respectivamente. Os resultados, entretanto, não apresentaram normalidade nem homogeneidade ($p < 0,05$) em sua distribuição, sendo utilizado o teste não-paramétrico *Mann-Whitney U* ($p = 0,05$) para determinar a diferença significativa entre as abundâncias de microplásticos encontradas para as espécies *M. galloprovincialis* e *P. perna*. Além disso, foi analisada a correlação entre massa e abundância de microplásticos utilizando o teste qui-quadrado de *Pearson* (nível de significância $p = 0,05$).

CAPÍTULO 6

Resultados e Discussão

ESTUDO 1

6.1 *Pellets*

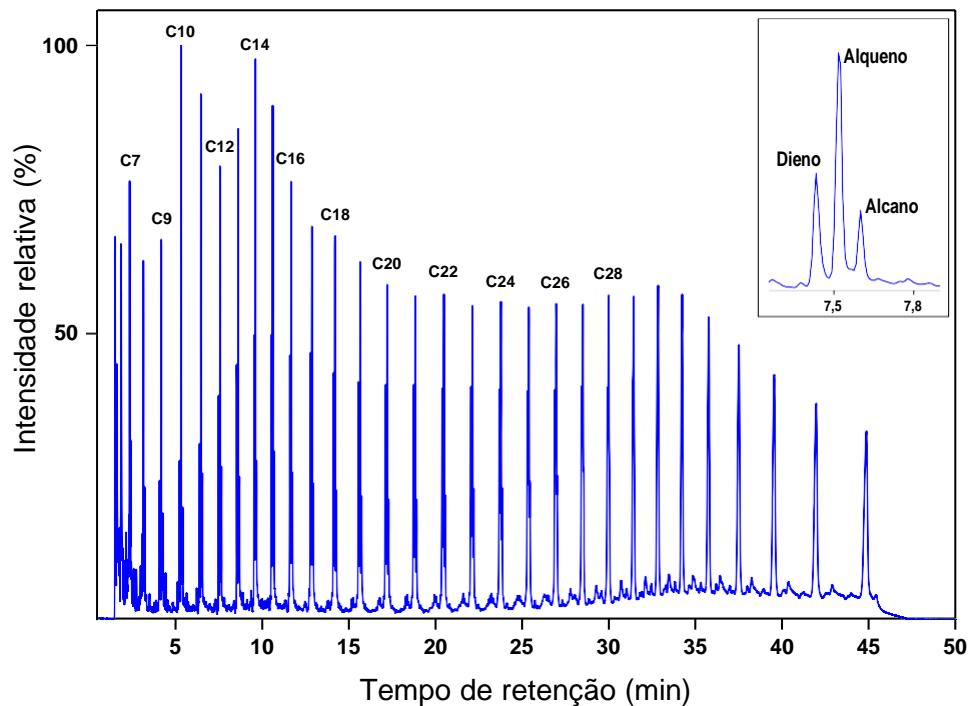
6.1.1 Identificação polimérica dos *pellets* virgens

- **Py-GC/MS**

Na Figura 11 é apresentado o cromatograma da amostra de *pellets* virgens de PE, em que foram observados sucessivos tripletos (picos triplos) representando um dieno, alqueno e alcano, ou seja, referentes aos hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados, o que é muito característico do grupo de poliolefinas (SILVÉRIO *et al.*, 2008; DÜMICHEN *et al.*, 2015).

As reações de degradação térmica do PE consistem em cisões aleatórias de cadeia, em que as ligações da estrutura principal são quebradas, produzindo pequenos fragmentos de hidrocarbonetos (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

Figura 11. Cromatograma da amostra de pellet virgem do tipo PE. Séries homólogas de dienos, alquenos e alcanos como principais produtos da pirólise.



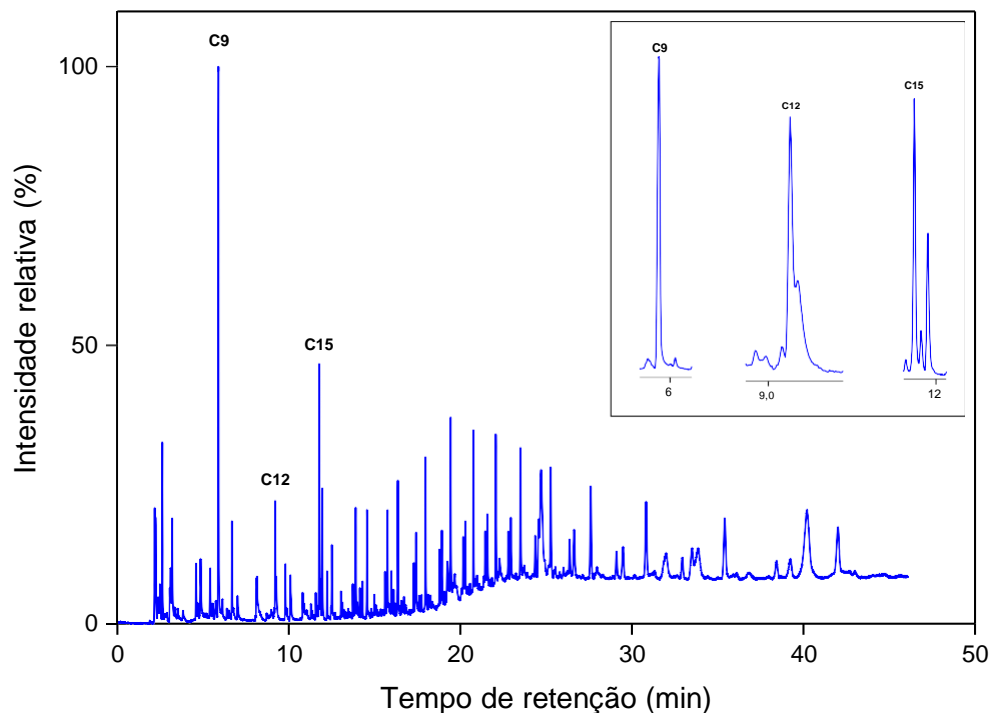
Fonte: Autor da tese.

A Figura 12 se refere ao cromatograma da amostra de *pellets* virgens de PP. A amostra de PP apresentou formação de fragmentos típicos para esse tipo polimérico. Os principais grupos de monômeros (oligômeros) observados foram: trímeros (pico simples), tetrâmeros (pico duplo) e pentâmeros (pico triplo).

Trímeros correspondem de 15 a 20% dos compostos voláteis da pirólise do PP. Os principais produtos de degradação do PP são desde tetrâmeros a heptâmeros e equivalem de 38 a 45% da composição da cadeia. Os produtos formados são hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados (alquenos e alcanos) (LUDA e DALL'ANESE, 2014).

A análise dos tetrâmeros é muito útil na caracterização das propriedades físicas dos polímeros, como é o caso da taticidade, que se refere à organização espacial dos monômeros em uma cadeia polimérica (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

Figura 12. Cromatograma da amostra de pellet virgem do tipo PP. Principais oligômeros formados: trímero (C9) 2,4-metil-hepteno; tetrâmero (C12) 2,4,6-trimetil-1-noneno; pentâmero (C15) 2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno.



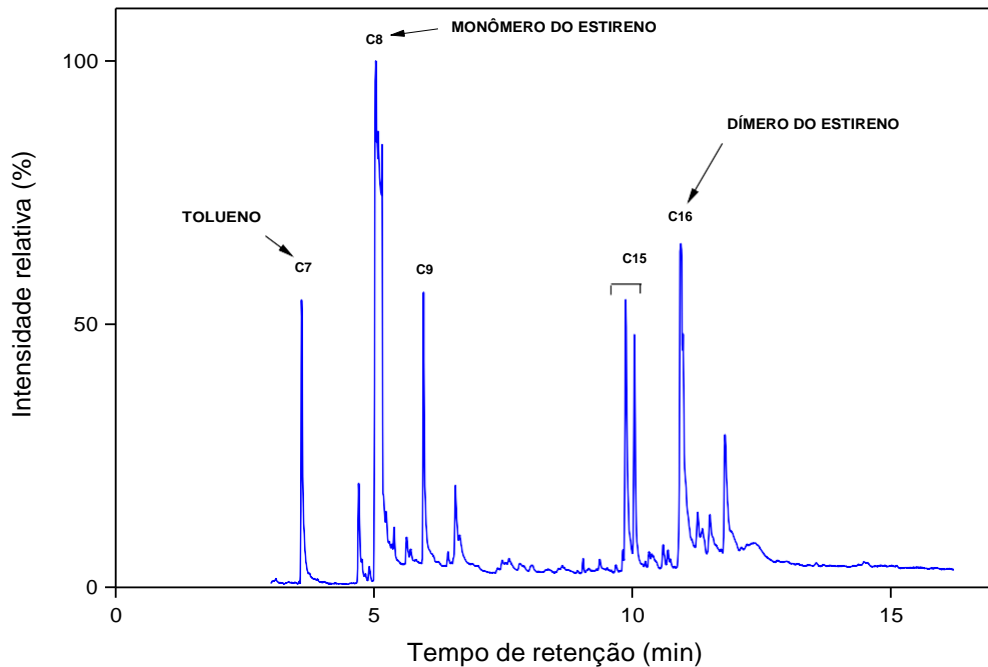
Fonte: Autor da tese.

Na Figura 13 está apresentado o cromatograma da amostra de *pellet* virgem de PS, com os principais produtos de pirólise. Os monômeros etileno e propileno não foram identificados pela técnica, sendo comum, entretanto, não identificar todos os produtos da pirólise (TSUGE *et al.*, 2011).

O PS tem, basicamente, em sua composição compostos aromáticos devido à presença de anel benzênico na cadeia polimérica. Os principais compostos aromáticos identificados foram: Estireno (monômero), alfa-metilestireno, etilbenzeno e tolueno. O estireno, por ser o monômero da cadeia, constitui o principal produto da pirólise do PS com cerca de 80% de todas as áreas dos picos, enquanto dímeros e trímeros constituem 6 e 5%, respectivamente.

Os compostos formados são provenientes da despolimerização, processo de degradação pelo qual o PS se transforma quase integralmente em monômeros (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

Figura 13. Cromatograma da amostra de *pellet* virgem do tipo PS. Principais compostos aromáticos formados: tolueno (C7); monômero do estireno (C8); alquilbenzeno (AB) (C9); propano-1,2-diol-dibenzeno (C15); dímero do estireno/3-buteno-1,3-diol-dibenzeno (C16).



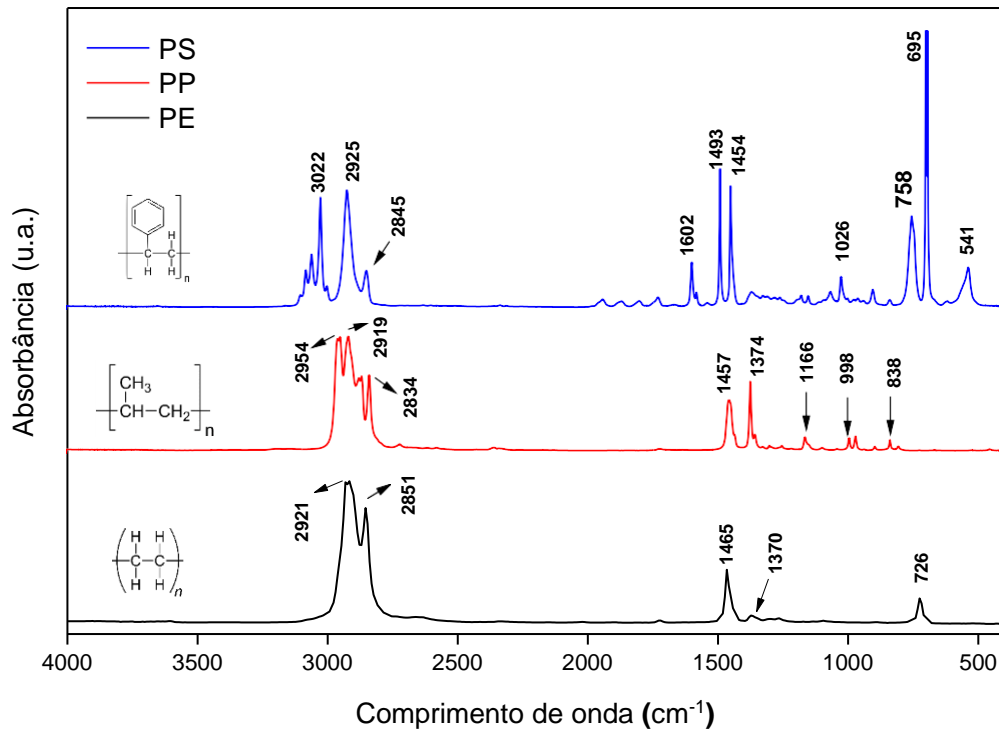
Fonte: Autor da tese.

Tolueno e benzeno são compostos voláteis e importantes por estarem presentes em águas superficiais e subterrâneas, geralmente a partir de contaminações por derivados de petróleo e causam alterações histopatológicas e bioquímicas em fígado de peixes (RIBEIRO, 2007). São utilizados, principalmente, como solventes em processos industriais na produção de outros compostos aromáticos como tintas, adesivos, borrachas e plásticos. O tolueno afeta o sistema nervoso em seres humanos e organismos por inalação e contato dérmico ou absorção. O benzeno é carcinogênico e pode provocar anemia em exposições prolongadas (WHO, 2000; ATSDR, 2007).

▪ FTIR

Os resultados da identificação polimérica das amostras de *pellets* virgens estão apresentados na Figura 14 e Tabela 2. Amostras de *pellets* dos tipos PE de baixa densidade (PEBD) e PP apresentaram características do grupo funcional hidrocarbonetos alifáticos saturados enquanto amostras de PS apresentaram características de hidrocarbonetos alifáticos insaturados devido à presença de anéis benzênicos (compostos aromáticos) em sua composição polimérica.

Figura 14. Espectros de FTIR das amostras de pellets virgens dos três tipos poliméricos analisados; PE: Polietileno; PP: Polipropileno; PS: Poliestireno.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 2. Bandas de absorção, modos de vibração, grupos funcionais e os tipos poliméricos encontrados para as amostras de *pellets* virgens. Continua na próxima página.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2921 2851	Estiramento (C–H)		
1465 1370	Dobramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	Polietileno de baixa densidade (PEBD)
726	Balanço (C–H)		
2954 2919 2834	Estiramento (C–H)		
1457 1374	Dobramento (C–H)		
1166	Dobramento (C–H); Balanço (C–H); Estiramento (C–C)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	Polipropileno (PP)
998	Balanço (C–H); Dobramento (C–H)		
838	Dobramento (C–H); Balanço (C–H); Estiramento (C–C)		
3022	Estiramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos insaturados	
2925 2845	Estiramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1602 1493 1454	Estiramento (C=C)	Anéis de benzeno	Poliestireno (PS)
1026	Dobramento (C–H)	Derivados aromáticos	
758 695 541	Dobramento (C–H)	Anéis de benzeno	

Fonte: Autor da tese.

6.1.2 Concentração de metais e elementos traço nos *pellets* virgens

Os resultados da determinação de metais e elementos traço para as amostras de *pellets* virgens utilizando INAA estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração (\pm incerteza) de metais e elementos traço determinados nas amostras de *pellets* virgens (n = 180 mg de pellets; equivalente a ~ 13 *pellets*).

Elementos	Concentração (\pm incerteza)		
	<i>Pellets</i> virgens		
	PE	PP	PS
As (ng g ⁻¹)	< 0,5	< 1,0	< 6,0
Ba (μ g g ⁻¹)	< 0,21	< 0,33	< 0,55
Br (ng g ⁻¹)	65,1 \pm 0,6	85,1 \pm 7,8	64,2 \pm 0,6
Ca (μ g g ⁻¹)	270,0 \pm 5	537,0 \pm 10	77,0 \pm 5
Cd (ng g ⁻¹)	< 51,0	< 81,0	< 100,0
Cl (μ g g ⁻¹)	7,1 \pm 0,5	19,4 \pm 1,1	4,3 \pm 0,4
Cr (ng g ⁻¹)	7,1 \pm 0,5	19,4 \pm 1,1	4,3 \pm 0,4
Fe (ng g ⁻¹)	< 43,0	< 51,0	< 50,0
K (μ g g ⁻¹)	2,9 \pm 0,1	1,1 \pm 0,2	1,05 \pm 0,09
La (ng g ⁻¹)	1,80 \pm 0,10	2,52 \pm 0,16	0,84 \pm 0,09
Na (μ g g ⁻¹)	3,2 \pm 0,7	6,9 \pm 0,7	< 0,5
Sb (ng g ⁻¹)	2,78 \pm 0,09	2,72 \pm 0,12	0,82 \pm 0,14
Zn (μ g g ⁻¹)	3,04 \pm 0,03	4,63 \pm 0,04	128,3 \pm 0,9

Fonte: Autor da tese.

Os elementos As, Ba, Cd, Fe e Na (no caso da amostra de PS) não foram detectados pelas análises por INAA, estando abaixo do limite de detecção da técnica de análise. Já os elementos presentes em concentrações traço e ultratraço (μ g g⁻¹ e ng g⁻¹), determinados nas amostras de *pellets* virgens por INAA (Tabela 3) foram relacionados com os dados da literatura sobre elementos em materiais

poliméricos e não especificamente presentes na composição de *pellets* plásticos. Alguns elementos podem estar presentes devido à contaminação durante a produção dos *pellets*, como por exemplo, em etapas na saída de extrusoras.

O Br foi o elemento que apresentou maiores concentrações em comparação aos três diferentes tipos de amostras poliméricas analisadas: 65,1, 85,1 e 64,2 ng g⁻¹, PE, PP e PS, respectivamente. Compostos bromados estão presentes em retardantes de chama, cuja aplicação se estende para diversos tipos de polímero, desde poliolefinas, PS, poliamidas, epóxis e ABS (acrilonitrila butadieno estireno) (ACCUSTANDARD, 2013; HAHLADAKIS *et al.*, 2018).

Cr foi determinado em amostras de *pellets* virgens de PS em concentrações na ordem de 19 ± 6,0 ng g⁻¹. O Cr é aplicado como corante na composição de materiais poliméricos (HAHLADAKIS *et al.*, 2018), porém, sua presença nos *pellets* pode indicar contaminação durante sua produção.

Quanto aos demais elementos traço, o Ca apresentou concentrações elevadas para as amostras de PE (270,0 ± 5 µg g⁻¹), PP (537,0 ± 10 µg g⁻¹) e PS (77,0 ± 5 µg g⁻¹). O Ca é usado como enchimento em materiais poliméricos, geralmente acima de 50% do volume (USEPA, 1992; HAHLADAKIS *et al.*, 2018).

A concentração de Cl determinada nas amostras de *pellets* virgens foram: 7,1 µg g⁻¹ para PE, 19,4 µg g⁻¹ para PP e 4,3 µg g⁻¹ para PS. O Cl é usado na composição de modificadores de impacto em poliolefinas em concentração elevada, além disso, é aplicado em plastificantes e biocidas (USEPA, 1992).

Agentes antiestáticos também podem ter sido encontrados na composição das amostras analisadas, devido à presença de Na provavelmente usado na forma de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (C₁₈H₂₉NaO₃S). A concentração de Na determinada nas amostras foram: 3,2; 6,9 e < 0,5 µg g⁻¹, para PE, PP e PS, respectivamente. Esses aditivos controlam a formação de eletricidade estática durante o processamento do produto e sua concentração nos materiais poliméricos é baixa (USEPA, 1992; SMITH, 1998).

Óxidos de La (La₂O₃) são utilizados como agente sinérgico no retardamento de chama (LI *et al.*, 2008) e substituto do cobre (Cu), sendo este considerado perigoso à saúde humana e ambiental, na composição polimérica cuja função é prover estabilidade e resistência contra atrito e desgaste em elevadas temperaturas (ZHENG *et al.*, 2018).

A concentração de K determinada nas amostras variaram entre 2,9; 1,1 e 1,05 $\mu\text{g g}^{-1}$, PE, PP e PS, respectivamente, podendo indicar a presença de agentes redutores usados nos processos de iniciação química dos polímeros, minimizando a ocorrência de reações secundárias. Compostos à base de sais ferrosos e tiosulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$) são os mais utilizados como agentes redutores nas reações de oxirredução (MANO e MENDES, 2004).

Sb foi determinado em amostras de *pellets* virgens com concentrações variando de 0,82 ng g^{-1} , em matriz de PS e, 2,7 e 2,8 (ng g^{-1}) na matriz de PE e de PP, respectivamente. Sb também é aplicado na composição de biocidas, assim como é adicionado aos compostos bromados de retardantes de chama com a função de efeito sinérgico, fornecendo provável fortificação na reação química (HAHLADAKIS *et al.*, 2018).

A amostra de *pellets* de PS apresentou concentração elevada de Zn, igual a 128,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, em relação às demais amostras: 3,04 $\mu\text{g g}^{-1}$ para PE e 4,63 $\mu\text{g g}^{-1}$ para PP. O estearato de Zn é essencialmente usado em PS como lubrificante, cuja principal função é prevenir o polímero de aderir às superfícies de metal durante o processo de produção (SMITH, 1998). A presença desse elemento pode sugerir o uso de outros aditivos na composição do PS.

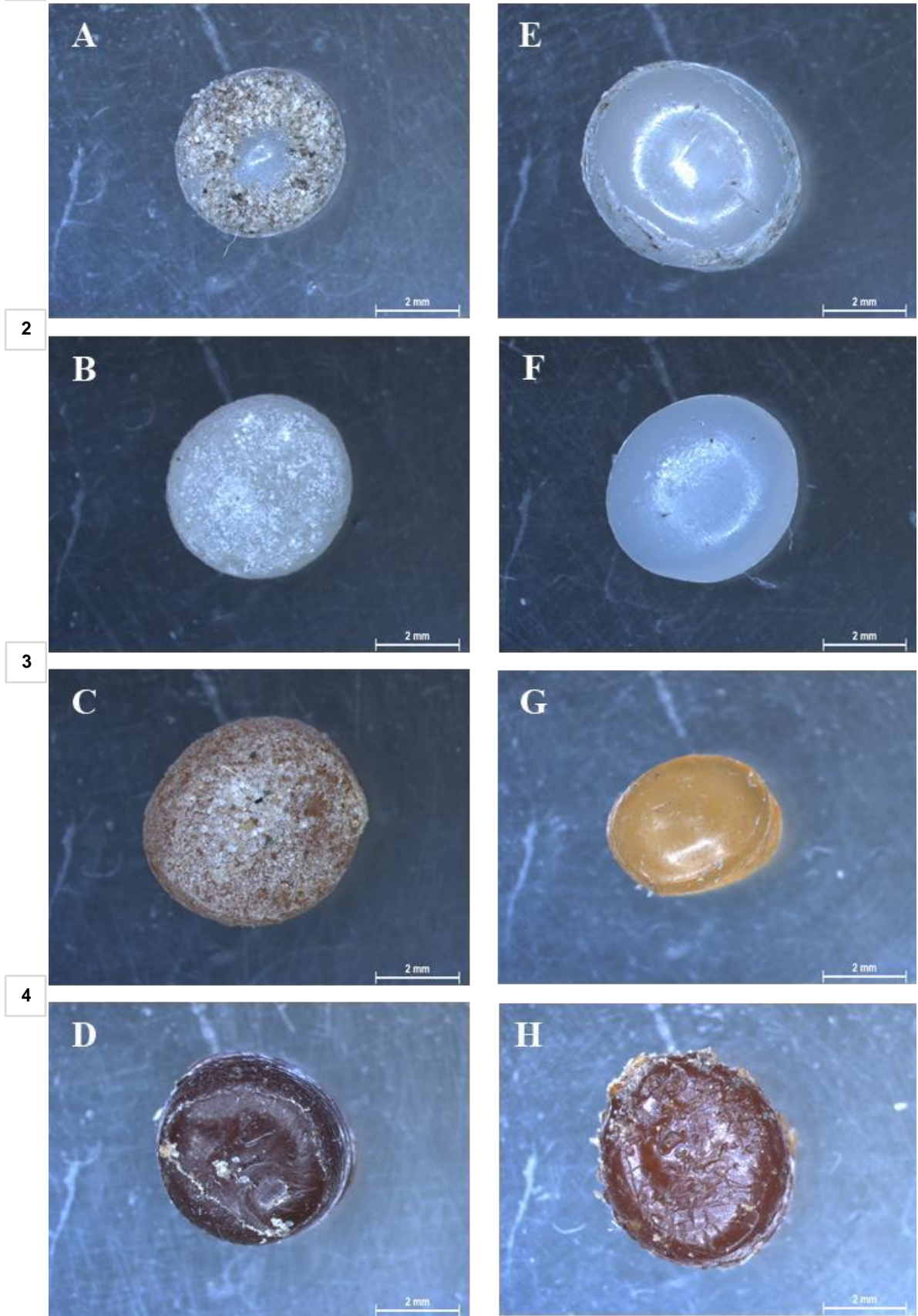
Os *pellets* virgens analisados apresentaram em sua composição os elementos La, Sb e Zn, os quais provavelmente são usados como aditivos adicionados durante sua produção e beneficiamento. Cada elemento fornece uma função determinante nas propriedades finais do polímero. No caso do metal terra rara La, este elemento é usado na forma de óxido em substituição ao Br como retardantes de chama e ao Cu na composição da matriz, por serem perigosos à saúde e ao meio ambiente; Sb é usado na composição de biocidas e de retardantes de chama com a função de fortificar a reação química e o Zn, usado na formulação de compostos usados como lubrificantes, cuja principal função é prevenir o polímero de aderir às superfícies metálicas durante o processo de produção (HAHLADAKIS *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2008; SMITH, 1998; USEPA, 1992; ZHENG *et al.*, 2018).

6.1.3 Característica e tipo polimérico dos *pellets* coletados

▪ Morfologia

Os *pellets* coletados apresentaram cores e formas variadas e com diversos graus de rachaduras e fissuras em sua superfície (Figura 15). Foram obtidos *pellets* com coloração translúcida, branca (opaca), amarelada e amarronzada; e formas variando entre ovoides, achatadas, cilíndricas e cúbicas. Foram encontrados também alguns *pellets* pigmentados (preto, rosa, azul e amarelo), porém não foram analisados quanto ao tipo polimérico nem quanto à composição por metais e elementos traço devido à pouca quantidade de amostras para análise.

Figura 15. *Pellets* coletados nas regiões de praia (A, B, C, D e E) e mangue (E, F, G e H) categorizados conforme as cores: Translúcido (1), branco (2), amarelo (3) e marrom (4). Escala de tamanho:



Fonte: Autor da tese.

De acordo com as imagens dos *pellets* coletados, foi possível verificar que os *pellets* provenientes de praia (Figuras 15A, 15B, 15C e 15D) apresentaram superfícies relativamente mais desgastadas, provavelmente resultado dos processos de intemperismo e degradação quando comparado com os *pellets* do mangue, estes com superfícies mais lisas, com exceção da Figura 15H.

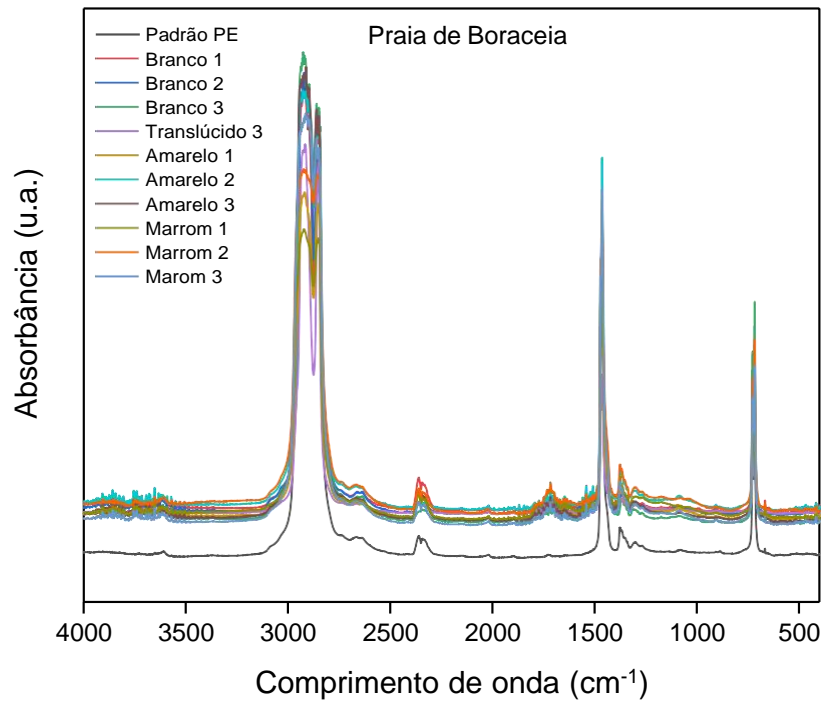
A coloração amarelada ou alaranjada dos *pellets* se refere ao resultado da oxidação, comum para os tipos poliméricos PE, PP, PS, PET, PC e PVC. Isso ocorre devido ao acúmulo dos produtos de degradação do próprio polímero (assim como PVC, PC e PS) ou causado pelos estabilizantes térmicos presentes na resina. Estabilizantes como antioxidantes fenólicos estão presentes na composição do plástico durante a produção de *pellets* que conseqüentemente oxidam em compostos amarelados, sendo estes geralmente quinona (ANDRADY, 2017).

▪ FTIR

Os espectros e as bandas de absorção obtidos pelas análises de FTIR dos 24 *pellets* analisados estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18 e Tabela 4. Foi identificado o PEBD como o principal tipo polimérico ($n = 22$; 92%) encontrado nas amostras de *pellets* coletados nos dois locais amostrados, seguido pelo PP ($n = 2$; 8%). *Pellets* de PE e PP foram identificados como pertencentes ao grupo funcional hidrocarbonetos alifáticos saturados.

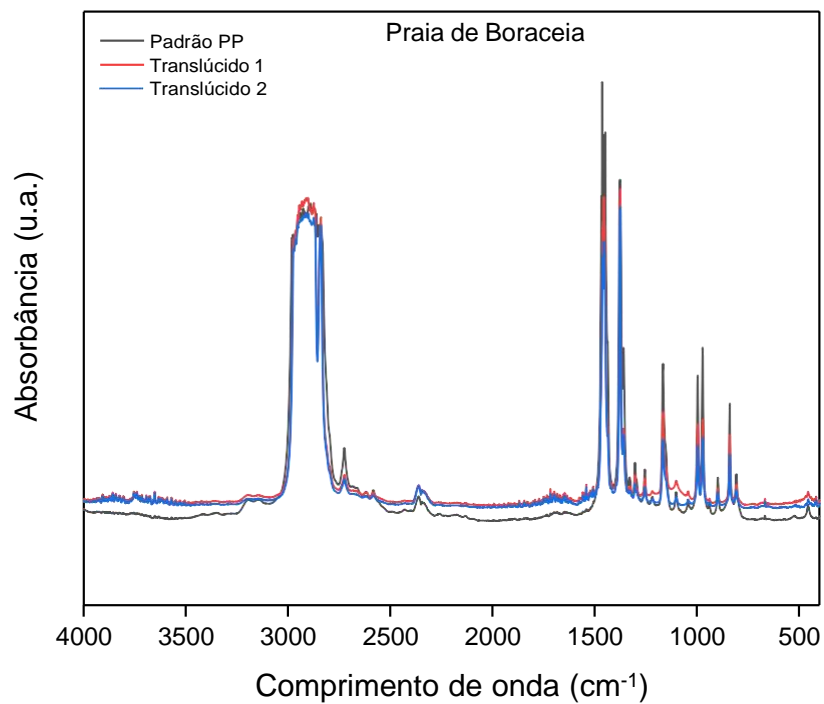
Os *pellets* coletados no ambiente apresentaram aumento da intensidade de todos os picos e aparecimento de novos picos de absorção entre as bandas 4000 e 3500 cm^{-1} e em torno de 1700 cm^{-1} quando comparados com o padrão polimérico. Esses picos se referem aos grupos hidroxila (O – H) e carbonila (C = O) e correspondem à presença de umidade e oxidação nas superfícies dos *pellets*, respectivamente (IOAEKIMIDIS et al., 2017; SILVERSTEIN, 2005).

Figura 16. Espectros de FTIR obtidos das amostras de pellets coletadas na praia de Boraceia; u.a.: unidade adimensional.



Fonte: Autor da tese.

Figura 17. Espectros de FTIR obtidos das amostras de *pellets* coletados na praia de Boraceia; u.a.: unidade adimensional.



Fonte: Autor da Tese.

Figura 18. Espectros de FTIR das amostras de *pellets* coletadas no mangue Jd. São Manoel; u.a.: unidade adimensional.

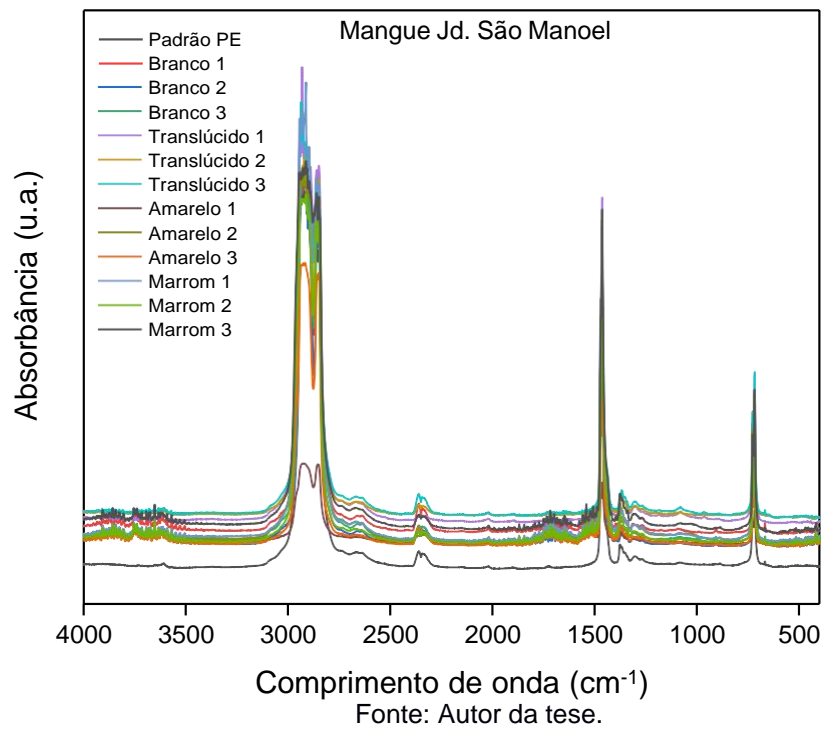


Tabela 4. Bandas de absorção próximas, modos de vibração, grupos funcionais e tipos poliméricos das amostras de pellets coletados em ambos os locais de estudo.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2926 – 2923 2855 – 2842	Estiramento (C–H)		
1467 – 1462 1375 – 1372	Dobramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	Polietileno de baixa densidade (PEBD)
723 – 720	Balanço (C–H)		
2979 – 2832	Estiramento (C–H)		
1462 1372	Dobramento (C–H)		
1170	Dobramento (C–H); Balanço (C–H); Estiramento (C–C)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	Polipropileno (PP)
979	Balanço (C–H); Dobramento (C–H)		
844	Dobramento (C–H); Balanço (C–H); Estiramento (C–C)		

Fonte: Autor da tese.

Os *pellets* estão sujeitos aos processos de encalhe como também podem ser remobilizados durante eventos de marés alta e baixa, estando em contínua mudança de matriz em que se encontram, ora na superfície do sedimento, ora na superfície d'água. O atrito com os grãos de areia ou outros detritos presentes no sedimento, bem como a incidência da luz UV e a presença de O₂ atmosférico numa região de praia ou mangue acelera os processos de intemperismo nos *pellets*. Por outro lado, ao permanecerem na água, a incidência de luz UV e o nível de O₂ diminuem, agindo na parte superior dos *pellets*, e atenuam os processos de oxidação, passando para os processos de hidrólise, este considerado processo mais lento (KOROTCENKOV, 2020).

As amostras de *pellets* coletadas no ambiente, praia de Boraceia e mangue de Santos, foram dos tipos PE e PP, mesmos tipos poliméricos encontrados nos estudos de MANZANO (2009) e TURRA et al. (2014), os quais também foram desenvolvidos nas regiões próximas (praia de Santos) e distantes (Praia Grande, Ubatuba) do Porto de Santos. É sabido que os *pellets* dos tipos poliméricos PP, PE e sua mistura são produzidos ou exportados na região (TURRA et al., 2014).

Embora não tenha sido realizada análise do tempo de exposição ambiental dos *pellets* coletados, as alterações nos espectros de infravermelho foram verificadas, o que indica presença de intemperismo químico (i.e., degradação foto-oxidativa) após exposição prolongada à radiação UV e mudança nas cores, geralmente de branco para amarelo e amarelo-vermelho (ANDRADY, 2017; CAI et al, 2018). Características como estas são importantes na estimativa do tempo de residência no ambiente e na sorção de contaminantes (GORMAN et al., 2019).

Os resultados corroboram com alguns estudos da literatura (HIDALGO-RUZ et al., 2012; ANTUNES et al., 2013) que afirmam terem coletado maior quantidade de *pellets* de PE no ambiente, sendo em seguida, numa ordem decrescente, os *pellets* dos tipos PP e PS.

6.1.4 Concentração de metais e elementos traço nos *pellets* coletados

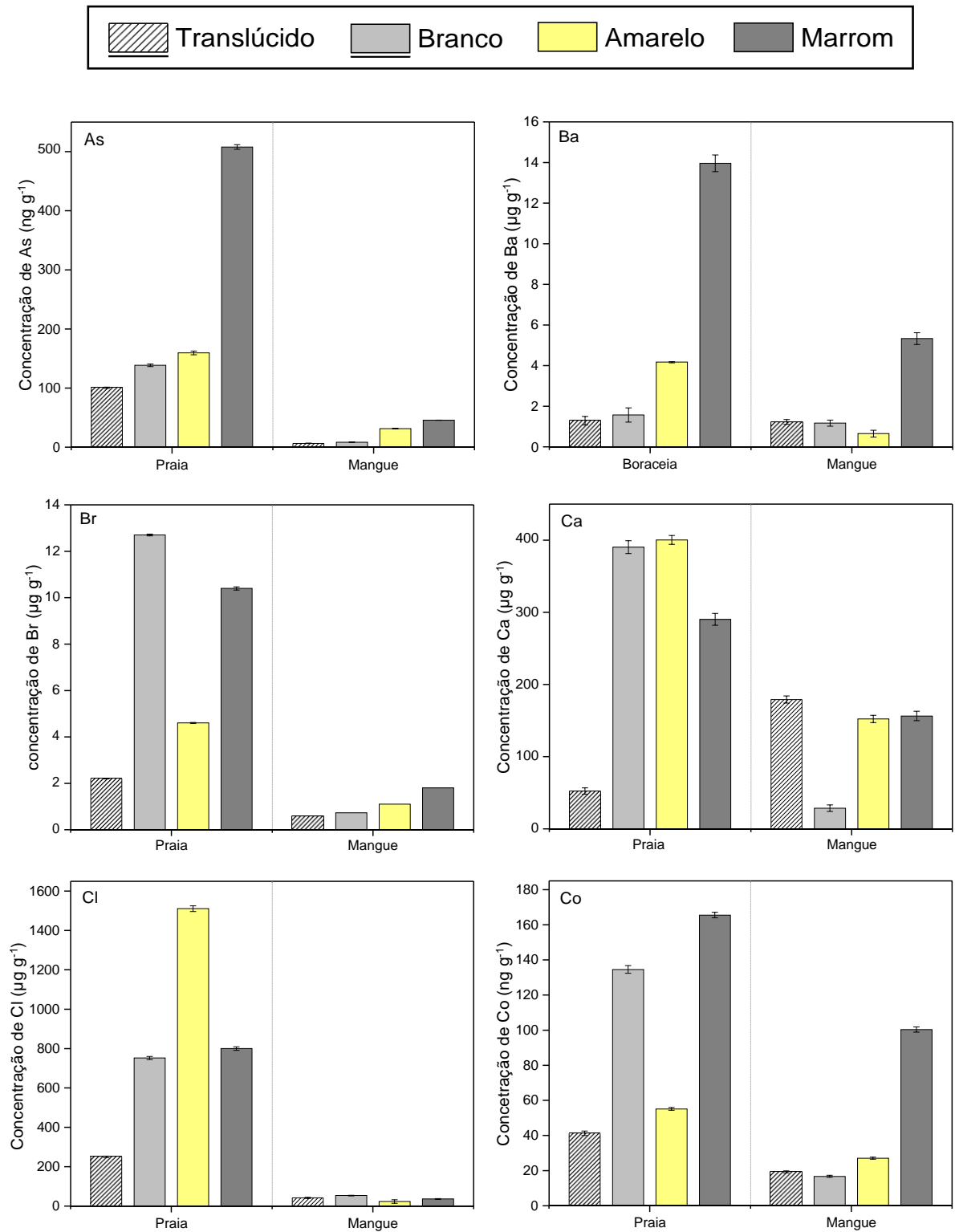
Na Tabela 5 e Figuras 19, 20 e 21 estão apresentados os resultados das concentrações dos metais (Fe, Mn e Zn) e elementos traço (As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, K, Na incluindo metaloides La, Sb e Sc) determinados por INAA nos *pellets* coletados.

Tabela 5. Concentrações (\pm incertezas) de metais e elementos traço determinados por NAA em amostras de *pellets* coletados na Praia de Boraceia e mangue Jd. São Manoel. Os resultados são de uma única determinação. As incertezas foram calculadas considerando erros nas contagens das amostras e padrões.

Elementos	Níveis	Praia de Boraceia				Mangue de Santos			
		Translúcido	Branco	Amarelo	Marrom	Translúcido	Branco	Amarelo	Marrom
As	ng g ⁻¹	100,4 \pm 1,0	138,4 \pm 2,2	159,4 \pm 3,2	507,8 \pm 3,9	6,4 \pm 0,3	8,3 \pm 0,4	31,3 \pm 0,3	45,5 \pm 0,3
Ba	μ g g ⁻¹	1,29 \pm 0,21	1,57 \pm 0,35	4,17 \pm 0,31	13,96 \pm 0,4	1,2 \pm 0,12	1,2 \pm 0,1	0,65 \pm 0,2	5,33 \pm 0,3
Br	μ g g ⁻¹	2,2 \pm 0,01	12,7 \pm 0,04	4,6 \pm 0,02	10,4 \pm 0,07	0,6 \pm 0	0,725 \pm 0	1,1 \pm 0	1,8 \pm 0
Ca	μ g g ⁻¹	52,3 \pm 4,5	390,3 \pm 8,9	400,3 \pm 6,2	290,3 \pm 8,3	179,2 \pm 5,0	28,7 \pm 4,5	152,3 \pm 5,0	156,4 \pm 6,5
Cl	μ g g ⁻¹	250,5 \pm 3,8	752,7 \pm 8	1511,1 \pm 14,3	800,5 \pm 9,2	42,0 \pm 2,9	53,9 \pm 1,5	23,6 \pm 1,9	36,2 \pm 2,0
Co	ng g ⁻¹	41,2 \pm 1,3	134,5 \pm 2,2	55,1 \pm 0,8	165,5 \pm 1,6	19,2 \pm 0,6	16,7 \pm 0,6	27,0 \pm 0,6	100,3 \pm 1,5
Cr	ng g ⁻¹	106,5 \pm 5,6	768,9 \pm 12,4	1973,2 \pm 12,0	2537,0 \pm 16,9	93,2 \pm 3,4	2132,0 \pm 16,0	249,1 \pm 4,5	734,7 \pm 8,6
Fe	μ g g ⁻¹	40,3 \pm 0,7	126,0 \pm 1,3	189,5 \pm 1,3	630,9 \pm 29,4	25,1 \pm 0,4	66,0 \pm 0,7	88,8 \pm 0,8	339,5 \pm 2,2
K	μ g g ⁻¹	18,2 \pm 1,2	61,3 \pm 5,4	52,8 \pm 9,8	242,0 \pm 6,9	9,4 \pm 0,2	7,7 \pm 0,3	21,7 \pm 0,2	5,7 \pm 0,2
La	ng g ⁻¹	32,9 \pm 0,4	95,9 \pm 0,8	1309,9 \pm 14,9	972,6 \pm 11,3	29,4 \pm 0,3	30,5 \pm 0,4	103,7 \pm 0,5	180,5 \pm 0,5
Mn	μ g g ⁻¹	1,25 \pm 0	2,92 \pm 0	3,5 \pm 0	4,7 \pm 0	3,3 \pm 0	0,5 \pm 0	3,3 \pm 0	4,2 \pm 0
Na	μ g g ⁻¹	154,4 \pm 2,6	463,2 \pm 4,7	682,5 \pm 5,3	369,3 \pm 3,4	26,8 \pm 2,1	19,4 \pm 1,0	13,2 \pm 1,1	40,0 \pm 1,2
Sb	ng g ⁻¹	69,1 \pm 0,3	6,28 \pm 0,3	31,7 \pm 0,4	128,3 \pm 0,7	2,4 \pm 0	2,2 \pm 0,1	8,4 \pm 0,1	61,1 \pm 0,3
Sc	ng g ⁻¹	41,2 \pm 1,3	134,5 \pm 2,2	51,6 \pm 0,2	120,2 \pm 0,4	7,4 \pm 0	6,4 \pm 0	22,7 \pm 0,1	113,6 \pm 0,5
Zn	μ g g ⁻¹	0,43 \pm 0,1	42,9 \pm 0,1	39,1 \pm 0,1	7,1 \pm 0	2,2 \pm 0	0,5 \pm 0	2,1 \pm 0	1,9 \pm 0

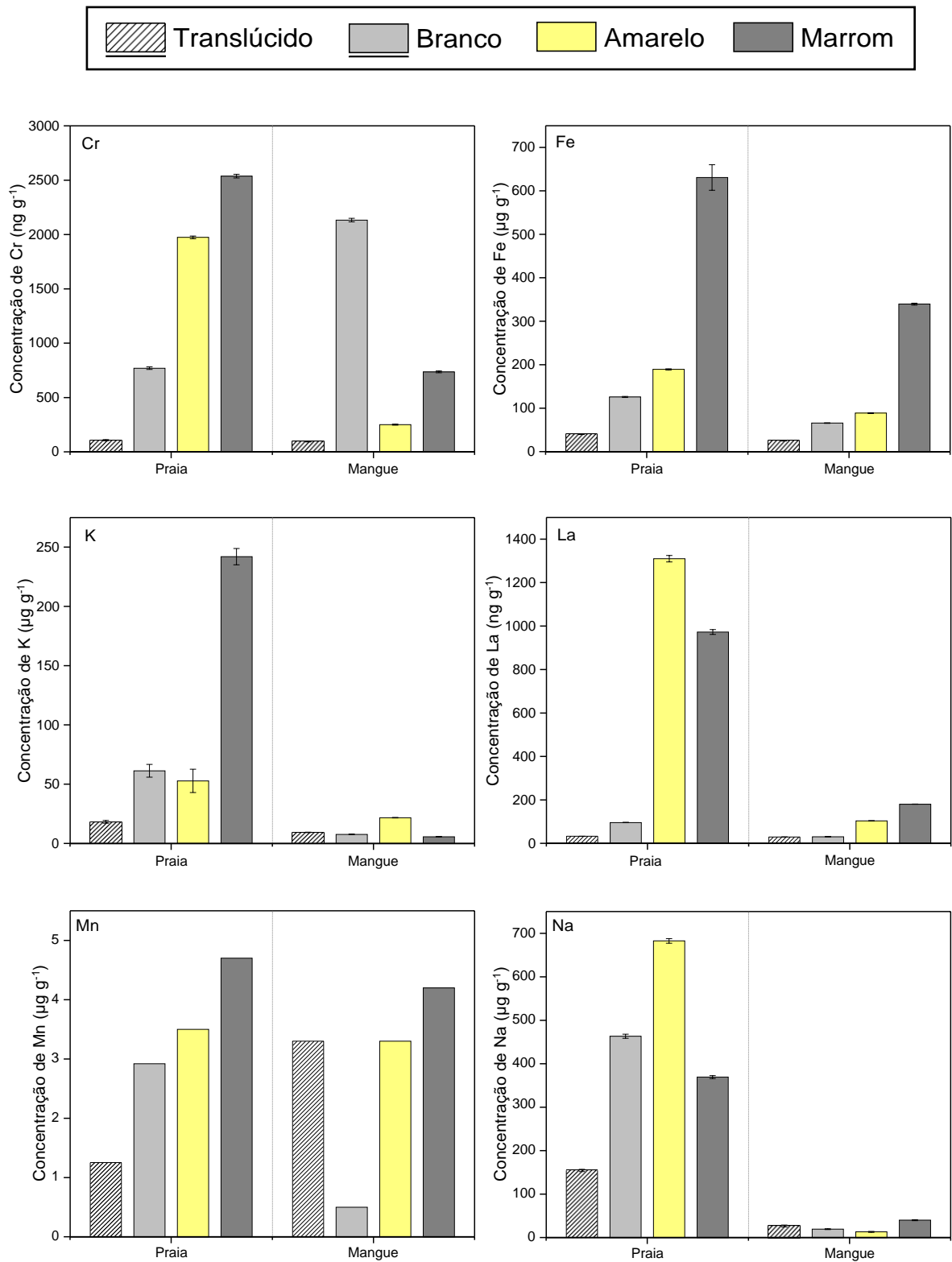
Fonte: Autor da tese.

Figura 19. Representação gráfica das concentrações de cada elemento determinado nas amostras de *pellets* de praia e mangue.



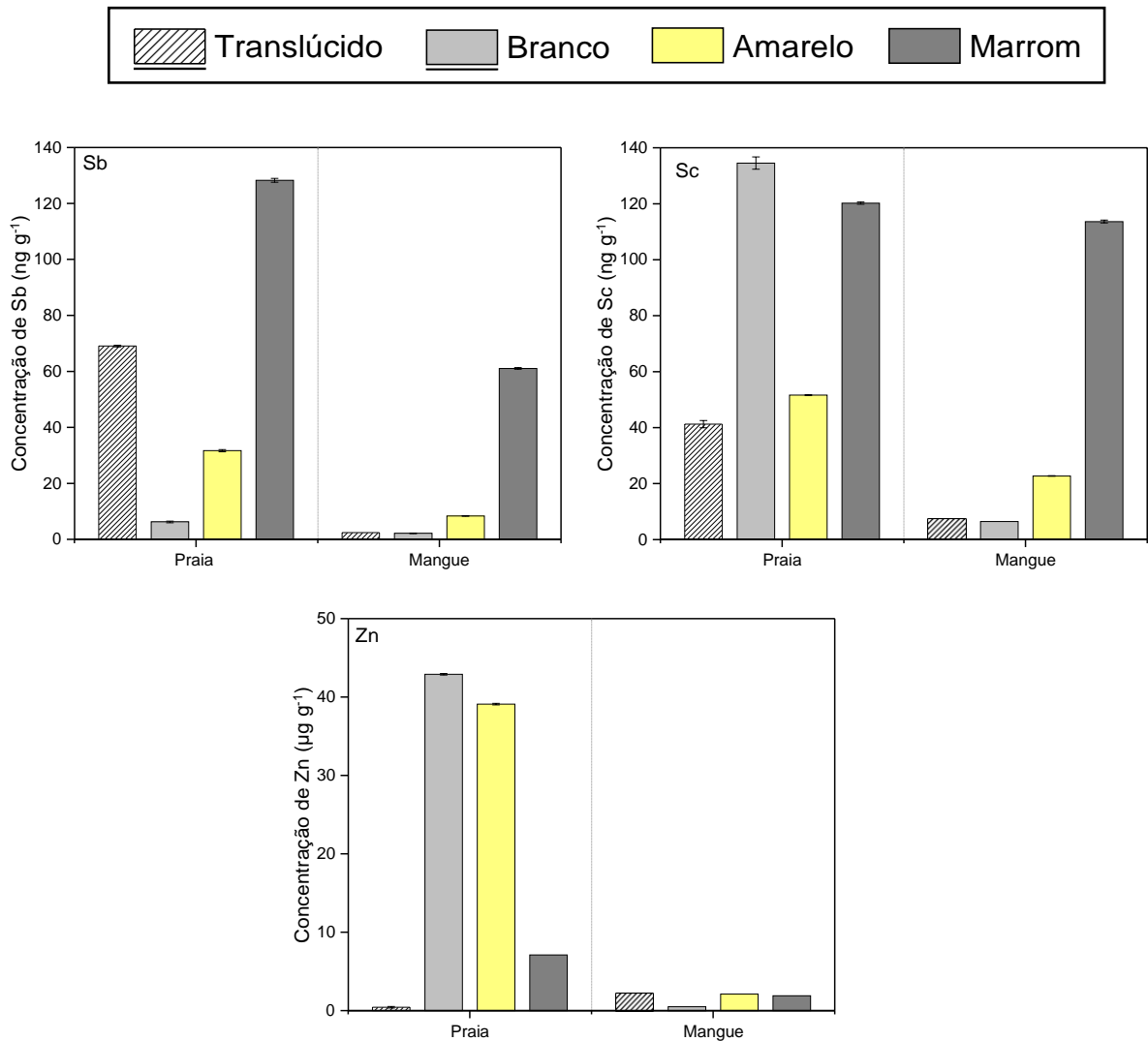
Fonte: Autor da tese.

Figura 20. Representação gráfica das concentrações de cada elemento determinado nas amostras de *pellets* de praia e mangue



Fonte: Autor da tese.

Figura 21. Representação gráfica das concentrações de cada elemento determinado nas amostras de *pellets* de praia e mangue.

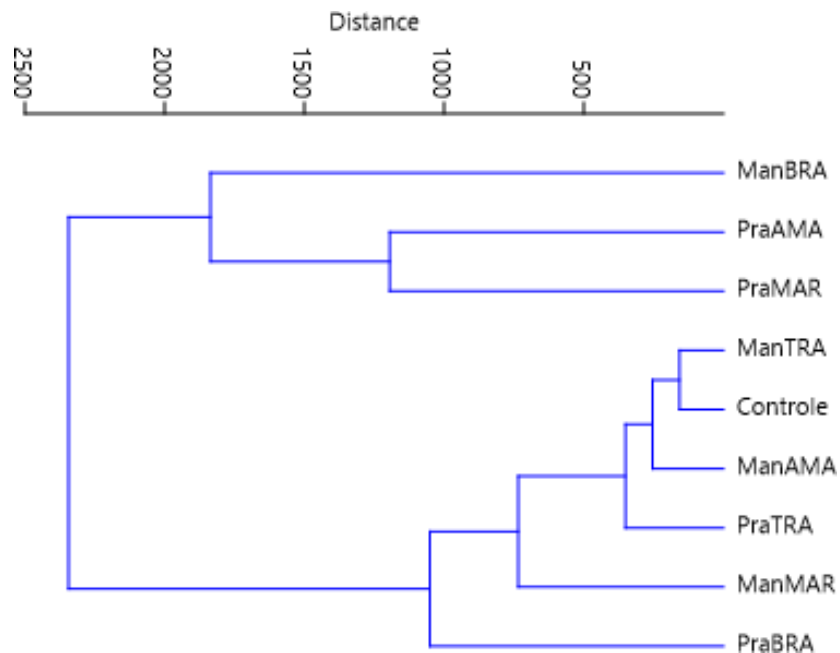


Fonte: Autor da tese.

As análises de *Cluster* (Figura 22) evidenciaram os seguintes agrupamentos estatísticos: *pellets* brancos de mangue (ManBRA) formaram um subgrupo dentro do agrupamento dos *pellets* amarelos e marrons de praia (PraAMA e PraMAR) com as maiores concentrações dos elementos encontradas neste estudo (representado na parte superior do dendrograma); seguido pelo subgrupo com as concentrações intermediárias, representado pelos *pellets* brancos de praia (PraBRA) e, por conseguinte, outros subgrupos como, *pellets* marrons de mangue (ManMAR), *pellets* translúcidos de praia (PraTRA) e *pellets* amarelos de mangue (ManAMA),

com diminuição das concentrações em direção ao topo do dendrograma. Os *pellets* translúcidos de mangue (ManTRA) e *pellets* virgens (controle; padrão PE) formaram agrupamento com as menores concentrações de elementos determinadas neste estudo. Os grupos foram, portanto, classificados conforme a ordem decrescente das concentrações: ManBRA > PraAMA > PraMAR > PraBRA > ManMAR > PraTRA > ManAMA > Controle > ManTRA.

Figura 22. Análises de Cluster hierárquico usando os principais componentes com base na função de distância Euclidiana e classificação dos grupos locais (praia e mangue) / cores de pellets por similaridade das variáveis dependentes (concentração de metais e elementos traço).

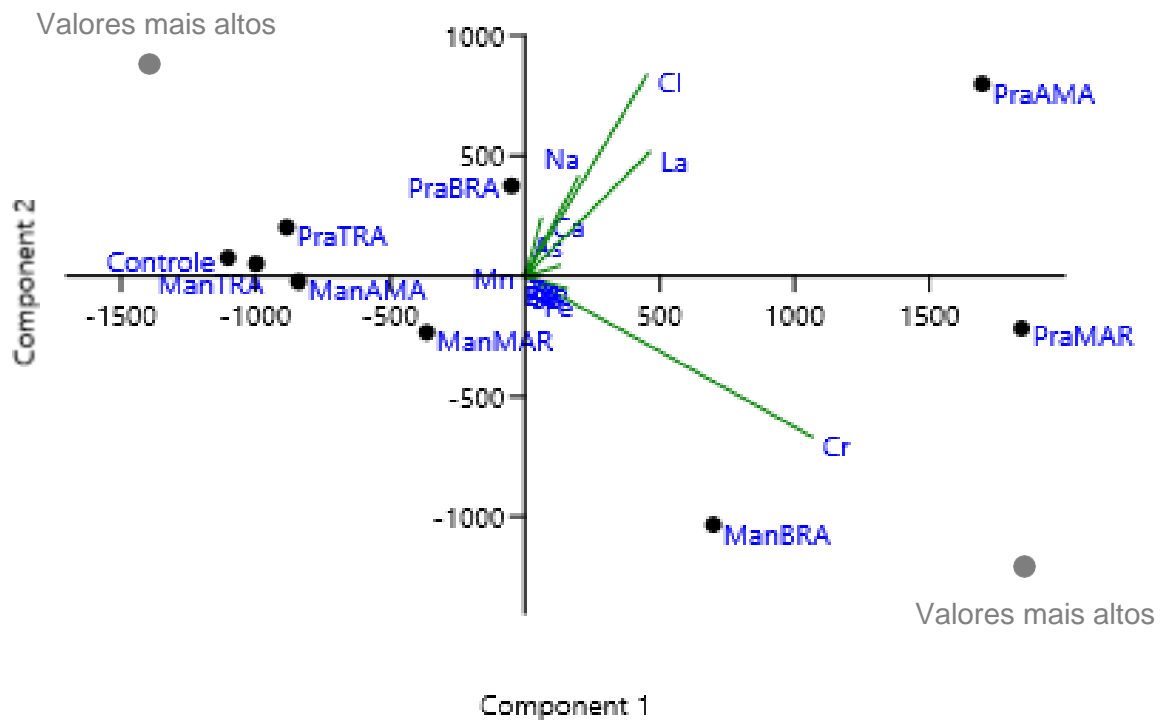


Fonte: Autor da Tese.

O gráfico de PCA (Figura 23) mostrou agrupamento estatístico semelhante aos grupos formados pelas análises de *Cluster*. O eixo 1 (Componente 1) se refere aos *pellets* ManBRA, PraMAR e PraAMA com as maiores concentrações dos metais e elementos traço Cr, Cl, La, Na, Ca, As e Fe e corresponde a 80% da variação dos dados. O eixo 2 (Componente 2) corresponde a 15% dos dados e engloba os *pellets* ManMAR, PraBRA, ManAMA, PraTRA, ManTRA e Controle com

as menores concentrações dos elementos, em especial o Mn. Juntos, os dois eixos explicam 95% da variação total dos dados.

Figura 23. PCA por similaridade entre variáveis dependentes (concentrações de metais e traço) e independentes (locais e cores de pellets).



Fonte: Autor da Tese.

Ambas as análises estatísticas destacaram as amostras de *pellets* brancos de mangue devido à concentração elevada de Cr, o qual também apresentou elevadas concentrações nas amostras de *pellets* de praia. Outros elementos como Fe, Co, Sb e Sc também apresentaram concentrações relativamente mais elevadas nos *pellets* marrons de mangue.

O SESS é uma região contaminada por metais e outros compostos químicos (BURUAEM et al., 2013; LAMPARELLI et al., 2001; KIM et al., 2018) e essa contaminação está associada com a proximidade das fontes, que aumenta em

direção à parte mais interna do estuário (BURUAEM et al., 2012). De acordo com os relatórios técnicos da CETESB, os metais As, Cr, Fe e Zn são frequentemente encontrados nos sedimentos de fundo nestas regiões. As principais fontes contribuidoras de metais são provenientes do Complexo Industrial de Cubatão, com a presença de indústrias siderúrgicas (potencial de emissão de As, Cr, Fe, Mn, Ni, Sb, Sn, Pb e Zn), químicas e petroquímicas (Cr, Mn e Zn), fertilizantes (As, Ca, Co, Cu, Sc e Zn) e refinarias de petróleo (Cr e Zn) (LUIZ-SILVA et al., 2008; SARTORETTO, 2014). Estes poluentes são usados como constituintes da matéria-prima, insumo ou resíduo/efluente do processo produtivo. A presença desses poluentes nos efluentes químicos é geralmente verificada, mesmo dentro dos padrões legais (LAMPARELLI et al., 2001).

Por outro lado, muitos elementos determinados neste estudo podem ser de origem litogênica, assim como As, Co, Fe, Mn, Sb e Zn (HORTELLANI et al., 2008; LAMPARELLI et al., 2001; LUIZ-SILVA et al., 2008; SILVA et al., 2011; VEDOLIN et al., 2018). Alguns fatores como taxa de sedimentação elevada, hidrodinâmica favorável à deposição, presença de sedimentos finos, elevado teor de matéria orgânica devido à vegetação de mangue circundante, são característicos do SESS e podem favorecer o enriquecimento destes elementos nesta região (GONÇALVES et al., 2013).

Entretanto, mesmo com todas as condições favoráveis para o enriquecimento e acúmulo dos metais e elementos traço, as amostras de *pellets* de mangue não apresentaram concentrações elevadas em comparação aos *pellets* de praia, como era esperado. É provável que os *pellets* de mangue tenham sido transportados a curtas distâncias a partir do descarte, sendo provavelmente descartados e encalhados no interior do estuário, onde a velocidade das correntes de maré é menor em comparação ao Canal de Santos (HARARI e CAMARGO, 1998). A provável rota de dispersão destes *pellets* coletados no mangue pode ser proveniente das atividades industriais e portuárias, presentes desde à entrada do Canal de Santos alcançando até 10 km em direção ao seu interior. É dificultoso, portanto, determinar as fontes exatas para os elementos encontrados nas amostras de *pellets* de mangue, pois alguns metais e elementos traço não são inteiramente dependentes de fontes antrópicas (BURUAEM et al., 2012; KIM et al., 2018).

As amostras de *pellets* de praia apresentaram maiores concentrações de metais e elementos traço, principalmente os *pellets* marrons e amarelos como

destacados pelas análises estatísticas, cujos resultados não eram como esperados. Os elementos com as maiores concentrações foram Cl, La, Na, Ca, As e Fe, os quais estão presentes naturalmente na composição da água do mar. Além destes, Ba, Br, Co, K, Sb e Zn também fazem parte da composição da água do mar (JEONG et al., 2017; NANI et al., 2017) e foram determinados em concentrações relativamente elevadas nas amostras de *pellets* de praia, o que indica que as amostras de praia podem ter sido expostas às condições marinhas em um tempo razoável, o suficiente para apresentar maior acúmulo destes elementos do que nas amostras de mangue. Percebe-se nas Figuras 19, 20 e 21 que alguns elementos como As, Br, Cl, K, La, Na e Zn apresentaram concentrações muito menores nas amostras de *pellets* de mangue em relação às amostras de praia. Com as marés enchentes, o estuário recebe grande carga de água do mar e, por conseguinte, podem ter sido expostos a esses elementos. Em relação aos elementos Ba, Co, Fe, Sb e Sc, as amostras de *pellets* marrons de mangue apresentaram relativamente maiores concentrações em relação às demais cores de *pellets* de mangue, sugerindo maior tempo de exposição às marés de enchentes.

Os EFs encontrados para cada elemento e metal traço determinado nos *pellets* coletados variou entre 0,0001 e 0,08, os quais indicam depleção ou baixo enriquecimento ($EF < 2$).

O Ca, além de ser um dos elementos que apresentaram maior concentração (270 a 537 $\mu\text{g g}^{-1}$) nos *pellets* virgens de PE e PP (Tabela 4), respectivamente, os *pellets* coletados apresentaram concentrações semelhantes de Ca em comparação aos *pellets* virgens. No caso dos *pellets* translúcidos (de praia) e translúcidos e brancos (de mangue) apresentaram menores concentrações de Ca, sendo provável a ocorrência de lixiviação deste elemento nos pellets para o ambiente.

A praia de Boraceia pertence às Áreas Marinhas Protegidas do Litoral Centro cujas regiões abrangentes não têm apresentado contaminação e toxicidade do sedimento, sendo consideradas não degradadas e menos contaminadas da costa do Estado de São Paulo, além de se encontrar mais distante do Porto de Santos e do Complexo industrial de Cubatão (CETESB, 2016; LAMPARELLI et al., 2001; MOREIRA et al., 2021). As maiores concentrações de metais determinadas nas amostras de praia, em especial nos *pellets* mais escuros, sugerem que estes *pellets* podem ter percorrido uma distância maior e, conseqüentemente, adsorvido maiores concentrações dos elementos presentes no ambiente.

No interior do estuário de Santos estão instaladas as atividades industriais (refinarias e petroquímicas) e portuárias, incluindo o Polo Industrial de Cubatão e o Porto de Santos, onde o descarte de *pellets* se faz pelos processos de lavagem de porões e tanques de embarcações, sendo que os *pellets* são materiais mais baratos e mais leves que a areia (TURRA et al., 2014). Perdas de *pellets* por escoamento nas indústrias de plástico existentes na região (PEREIRA, 2009) também são as prováveis fontes, o que explica a presença de densidade elevada de *pellets* nas proximidades do Porto de Santos (IZAR et al., 2019; MOREIRA et al., 2016; TURRA et al., 2014).

A região do SESS e Baía de Santos possuem circulação bastante complexa e processos de mistura entre as águas doces continentais e águas salgadas do oceano com as contribuições de marés, ventos, campos de densidade e oscilações do nível do mar associadas a incursões de frentes frias (HARARI e CAMARGO, 1998; HARARI e GORDON, 2001). Nas enchentes e vazantes das marés de sizígia, há convergência e divergência das correntes de superfície nos Canais de Bertioga e de São Vicente (área onde há encontro de marés) e correntes em um único sentido no Canal de Santos.

As correntes sob as condições de maré vazante e enchente em períodos de sizígia (período com maior intensidade das correntes) podem atuar na dispersão dos resíduos sólidos dentro do SESS e na Baía de Santos. Durante as marés de enchente, é esperado que ocorra o transporte de resíduos presentes na Baía de Santos para o interior do SESS no sentido oeste-noroeste. A intensidade das correntes vazantes é maior do que as correntes enchentes nos períodos de sizígia, proporcionando maior transporte de resíduos do interior do estuário para a Baía de Santos. No Canal de São Vicente há presença de convergência e divergência em correntes enchentes e vazantes em sentidos opostos relativamente fracas enquanto no Canal de Santos, as correntes possuem um único sentido e com maior intensidade, o que remete a um transporte de resíduos mais intenso pelo Canal de Santos (HARARI e CAMARGO, 1998).

Na costa do litoral de São Paulo há influências de correntes geradas pelas marés (perpendiculares à costa), ventos predominantes (sentido NE-S) e frentes frias. As correntes mais intensas são as correntes provenientes das frentes frias, sendo paralelas à costa e fluem na direção S-NE (MOREIRA et al., 2016). A Praia de Boraceia é do tipo dissipativa e situa-se de maneira exposta as essas correntes.

A descrição das condições ambientais do SESS e Baía de Santos e da presença de fontes de *pellets*, além de tempestades, chuvas intensas e períodos de inverno (maior incidência de ressacas) são fatores que contribuem fortemente na dispersão e remobilização dos *pellets* para as praias próximas (BALTHAZAR-SILVA et al., 2020; KRELLING e TURRA, 2019; PIEPER et al., 2021; TURRA et al. 2014), sugerindo que os *pellets* encontrados na Praia de Boraceia podem ser provenientes do interior do SESS, resultando em elevadas concentrações de metais e elementos traço devido ao caminho percorrido e conseqüente encalhe.

Os resultados, de forma geral, apresentaram tendência de maiores concentrações de metais e elementos traço conforme o escurecimento dos *pellets* (translúcidos < brancos < amarelos < marrons). Os *pellets* mais escuros estão propensos a acumular mais contaminantes e geralmente são os mais degradados e com aparência mais envelhecida, estando sujeitos ao maior tempo de residência no ambiente (GORMAN et al., 2019). No estudo de TANIGUCHI et al. (2016), os níveis elevados de poluentes orgânicos (HPA, PCB e DDT) foram observados nos *pellets* de cor mais escura. Possivelmente, o mesmo pode ocorrer para os metais, onde o escurecimento tende a ser proporcional ao aumento das concentrações dos metais (ASHTON et al., 2010).

Apesar da tendência do aumento das concentrações de quase todos os elementos conforme o escurecimento dos *pellets*, os resultados variaram entre algumas amostras coletadas nos dois locais. A variabilidade das concentrações de metais, também verificada em outros estudos (TURNER e HOLMES, 2015; BROWNE et al., 2011; ANTUNES et al., 2013; WANG et al., 2016; VEDOLIN et al. 2018; TURRA et al., 2014) pode ser explicada pela erosão heterogênea na superfície dos *pellets* (HOLMES et al., 2012), presença de fontes naturais e antrópicas de metais (SILVA et al., 2011), morfodinâmica da região praial (ou estuarina, no caso deste estudo), proximidade de possíveis fontes de entrada de *pellets*, direção dos ventos predominantes e principais correntes costeiras, influenciando na distribuição dos *pellets* ao longo da costa (MOREIRA et al., 2016) e na heterogeneidade dos processos de acúmulo de metais nos *pellets* (VEDOLIN et al., 2018).

Outro fator que pode acarretar a heterogeneidade dos processos de acúmulo de metais nos *pellets* de mangue é a influência das condições como salinidade, pH e matéria orgânica, os quais podem afetar a sorção e a interação entre metais e

superfícies plásticas. O processo de sorção nos *pellets* sob essas condições ambientais não é equivalente para todos os metais. A adsorção de determinados metais como Co, aumenta conforme o aumento do pH e da matéria orgânica e diminuição da salinidade, enquanto metais como Cr, a adsorção diminui nessas condições (ASHTON et al., 2010; HOLMES et al., 2012; HOLMES al., 2014). Entretanto, as concentrações de Co e Cr determinados no presente estudo foram contraditórias sob essas condições ambientais descritas.

Nos canais estuarinos do SESS, as águas exibem valores de pH (entre 7,0 e 8,1), salinidade (entre 9,6 e 33,0) menores em direção à parte interna do estuário (ABESSA et al., 2008; CETESB, 2019), além da matéria orgânica (analisada na forma de carbono orgânico total, entre 1,0 e 11,8 mg L⁻¹; CETESB, 2019), podendo implicar nas diferenças dos processos de sorção⁶ dos metais e elementos traço pelos *pellets* coletados no mangue Jd. São Manoel e Praia de Boraceia.

Com a mistura das águas doce e marinha em diferentes proporções, os estuários são ambientes de fortes gradientes e tornam as análises quanto à reatividade de contaminantes mais difíceis (HOLMES et a., 2014). Estuários possuem naturalmente elevados teores de matéria orgânica provenientes do aporte de água doce e de nutrientes, além das fontes antrópicas originárias dos efluentes domésticos, esgoto *in natura* e antigos lixões no estuário de Santos (LAMPARELLI et al., 2001; ABESSA et al., 2008). A drenagem de água doce flui pelas águas superficiais (HARARI et al., 2000), criando forte gradiente de salinidade, matéria orgânica e pH (ABESSA et al., 2008) e consequente influência na sorção e heterogeneidade de acúmulo de contaminantes pelos *pellets*.

Ao relacionar as imagens dos *pellets* coletados (Figura 15) com as concentrações determinadas para ambos os locais de estudo, é possível inferir que a aparência característica da degradação dos *pellets* de praia podem ter favorecido maior acúmulo de metais e elementos traço analisados devido ao aumento da área superficial, enquanto os *pellets* coletados do mangue apresentaram superfícies mais conservadas e lisas, consequentemente, menor área superficial e menores concentrações de metais e elementos traço determinadas.

⁶ O termo adsorção não deve ser usado quando não houver certeza do fenômeno de superfície, pois a absorção também pode ocorrer. Sendo assim, o ideal é utilizar o termo sorção.

O ambiente de praia, no entanto, atua como receptor de energia e pode criar uma remobilização constante de sedimento, causando enterro e desenterro de *pellets* (TURRA et al, 2014). Essa mudança modifica a área superficial dos *pellets* pelo aumento de fissuras que podem aumentar sua capacidade de adsorção de poluentes (ENDO et al. 2005; OGATA et al., 2009). O processo de envelhecimento dos *pellets* altera suas características físicas e confere uma superfície reativa e heterogênea, propiciando no aumento da adsorção e acúmulo de contaminantes (ASHTON et al., 2010).

Entretanto, o aumento da área superficial dos microplásticos pode provocar tanto o aumento quanto a diminuição da capacidade de adsorção de determinados contaminantes em sua superfície plástica. No processo de degradação polimérica há formação de grupos químicos polares na superfície e consequente propensão de adsorção de determinados contaminantes, como por exemplo, os metais. Em microplásticos não degradados, a superfície tende a ser apolar e consequentemente, adsorção de outros contaminantes na superfície plástica (WALDMAN, 2021)⁷.

Alguns autores alegam que as concentrações de metais determinadas em *pellets* coletados no ambiente aumentam conforme a proximidade das fontes antrópicas (ASHTON et al., 2010; CLAESSENS et al., 2011; HOLMES et al., 2012; TANIGUCHI et al., 2016). No presente estudo, os resultados não corroboraram com este comportamento, apresentando concentrações maiores nos *pellets* coletados em região mais afastada das prováveis fontes de contaminação.

No estudo realizado por VEDOLIN et al. (2018), os autores encontraram concentrações semelhantes de metais entre as praias mais próximas do Porto de Santos e as praias próximas de Boraceia. Com exceção para o metal Fe, que apresentou maior concentração na praia de Itaguapé (Tabela 6) (praia relativamente próxima de Boraceia), concentração intermediária na praia do Gonzaga (mais próxima do Porto) e menor concentração na praia de Boraceia.

Entre os metais em comum (Fe, Mn e Zn) determinados no trabalho de VEDOLIN et al. (2018) e no presente estudo, as concentrações determinadas nas amostras de praia, inclusive as amostras de mangue (presente estudo), foram cerca

⁷ Comunicação pessoal, fornecida por WALDMAN, W.R., via *google meet*, 2021.

de 2 a 9 vezes maiores para o Fe, enquanto as concentrações de Mn foram semelhantes. O Zn também apresentou concentrações semelhantes entre os dois estudos, exceto nos *pellets* marrons de praia, que apresentou concentração cerca de 13 vezes maior do que encontrado por VEDOLIN et al. (2018).

Tabela 6. Comparação entre as concentrações dos metais determinados no presente estudo e VEDOLIN et al. (2018).

Local	Concentração dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Referência
	Fe	Mn	Zn	
Praia do Gonzaga	99,0 \pm 86	3,0 \pm 3,0	1,0 \pm 0	VEDOLIN et al. (2018)
Praia de Itaguapé	228,0 \pm 142	4,0 \pm 2,0	3,0 \pm 1,0	
Praia de Boraceia	65,0 \pm 13,0	2,0 \pm 1,0	1,0 \pm 1,0	
Mangue Jd. São Manoel	25,1 a 339,5	0,5 a 4,2	0,5 a 2,2	Presente estudo
Praia de Boraceia	40,3 a 630,9	1,2 a 4,7	0,4 a 39,1	

Fonte: Autor da tese.

ESTUDO 2

6.2 Microplásticos em sedimentos estuarinos

▪ Características dos sedimentos

Na Tabela 7 estão relacionados os resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de sedimento coletadas nos diferentes locais do SESS. São apresentadas a média das três réplicas \pm desvio padrão para os teores de umidade, MO e CaCO₃.

Tabela 7. Parâmetros físico-químicos das amostras de sedimento. Média total das três réplicas \pm desvio padrão (DP). MO: matéria orgânica. CaCO₃: carbonato de cálcio.

Ponto	Local	Teor (%) \pm DP		
		Umidade	MO	CaCO ₃
Ponto 1	Canal de São Vicente	72,5 \pm 0,8	19,9 \pm 0,3	20,3 \pm 0,5
Ponto 2	Largo da Pompeba	66,6 \pm 0,68	18,2 \pm 0,4	25,0 \pm 2,4
Ponto 3	Rio dos Bugres I	78,00 \pm 0,36	26,90 \pm 0,60	14,31 \pm 2,42
Ponto 4	Rio dos Bugres II	35,40 \pm 0,65	3,43 \pm 0,20	4,32 \pm 0,45
Ponto 5	Rio dos Bugres III	77,80 \pm 0,92	26,50 \pm 0,74	22,20 \pm 1,00
Ponto 6	Jardim São Manoel	70,5 \pm 1,94	27,1 \pm 0,8	22,5 \pm 0,2
Ponto 7	Rio Casqueiro	49,2 \pm 1,10	8,9 \pm 0,6	4,8 \pm 0,9
Ponto 8	Foz do Canal de Piaçaguera	53,4 \pm 1,7	12,5 \pm 0,1	6,3 \pm 1,0
Ponto 9	Ilha do Barnabé	77,3 \pm 0,5	17,5 \pm 0,3	17,9 \pm 0,4
Ponto 10	Canal de Santos	30,4 \pm 1,4	2,8 \pm 0,2	3,3 \pm 0,3

Fonte: Autor da tese.

Os parâmetros físico-químicos apresentaram teores elevados de umidade das amostras, o que indica a presença de substâncias higroscópicas, geralmente associadas a sedimentos finos, resultando em uma maior possibilidade de retenção

de contaminantes. Além disso, os maiores teores de umidade explicam o aspecto de lama das amostras de sedimento.

Os teores de MO também foram considerados elevados, o que era esperado para uma região de mangue em que é comum a presença em grande quantidade. A presença de lançamento de esgoto *in natura* é conhecida na região do SESS, pois muitas moradias em condições irregulares não recebem tratamento de esgoto, podendo contribuir para esses valores elevados (GIMILIANI et al., 2016).

A presença de MO sedimentar no SESS também pode ser atribuída à entrada de águas fluviais juntamente com nutrientes, bem como, por contaminação proveniente das descargas de efluentes lançadas pelo emissário submarino, localizado na Baía de Santos (SARTORETTO, 2014). Entretanto, não foi possível identificar a origem alóctone ou autóctone da matéria orgânica neste estudo, pois necessitaria de outras análises.

Em relação aos teores de CaCO_3 , os pontos P1, P2, P5 e P6 apresentaram níveis relativamente mais elevados devido à presença de organismos gastrópodes *Heleobia sp.* (Filo Mollusca) tolerantes à variação de salinidade e elevados níveis de poluição (ABESSA, 2002). Compostos carbonáticos, portanto, podem inferir sobre a origem deposicional de origem marinha e de processos bióticos ou abióticos (LIMA et al., 2008). Os teores encontrados neste estudo remetem, aparentemente, à origem biótica e à influência da água do mar no SESS.

O P4 do Rio dos Bugres apresentou amostras de sedimentos com características diferentes dos demais pontos. O local de coleta foi realizado em frente à um canal de drenagem de águas residuais e descarte de resíduos sólidos para a água, como visualizado na Figura 24.

Figura 24. Foto referente ao Ponto 4 (Rio dos Bugres II) amostrado em frente a um canal.

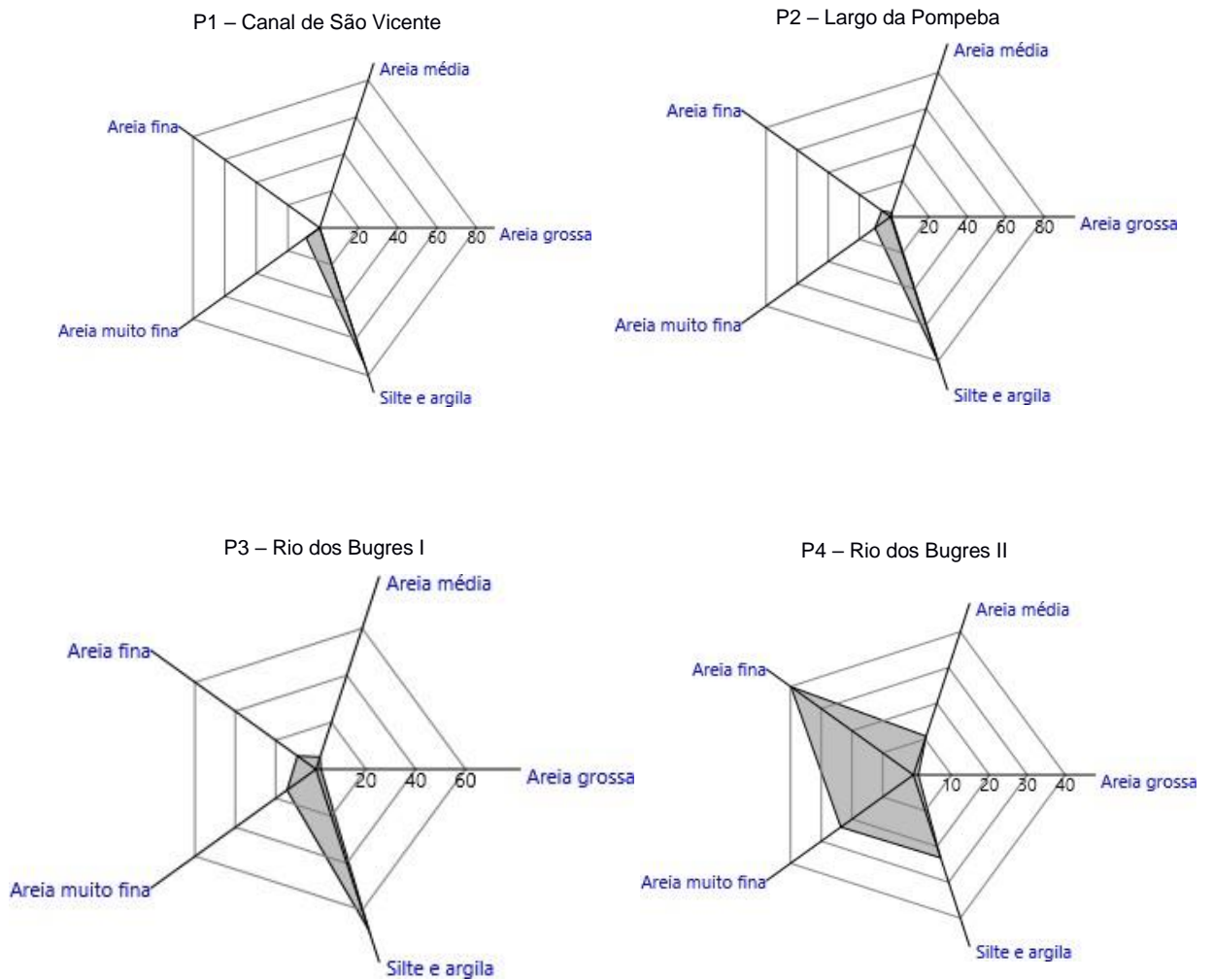


Fonte: *Google Earth*.

▪ **Classes granulométricas**

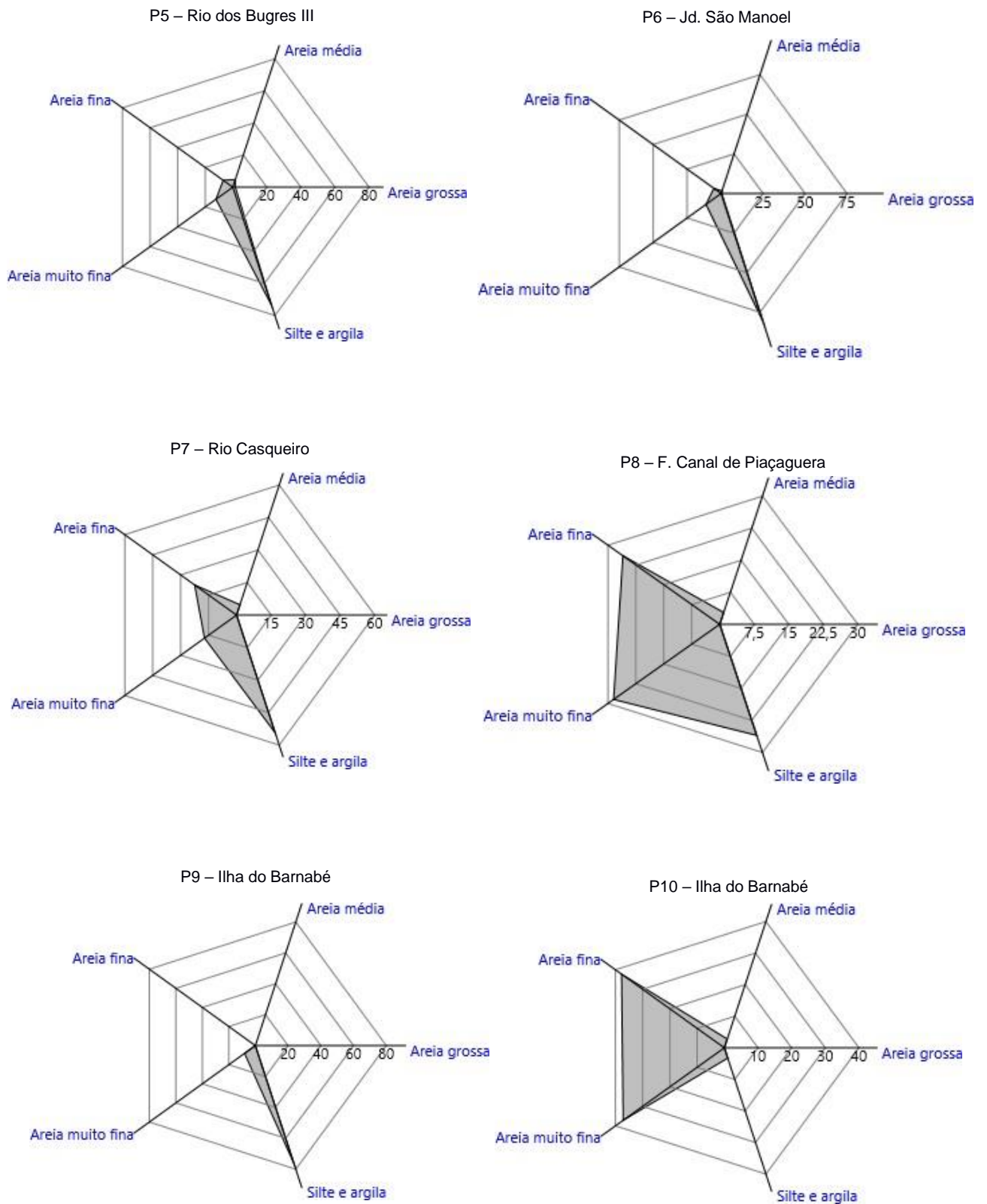
Os resultados das análises da distribuição das classes granulométricas determinadas por Malvern nas amostras de sedimento estão apresentados nos gráficos das Figuras 25 e 26.

Figura 25. Distribuição granulométrica (%) das amostras de sedimento do Ponto 1 ao Ponto 4.



Fonte: Autor da tese.

Figura 26. Continuação. Distribuição granulométrica (%) das amostras de sedimento do Ponto 5 ao Ponto 10.



Fonte: Autor da tese.

Com base na distribuição das classes granulométricas, as amostras de sedimento dos pontos P1, P2, P3, P5, P6, P7 e P9 foram classificadas como silte e argila, configurando-se como ambiente de sedimentação caracterizado por baixa energia (SARTORETTO, 2014).

As amostras dos pontos P4 e P10 apresentaram sedimento com maior proporção de areia fina e muito fina, enquanto P8 apresentou distribuição semelhante entre as proporções de sedimentos de areia fina, muito fina e silte e argila. No P4, com a influência do canal de drenagem, como mencionado anteriormente, há também influência de material sedimentar de origem alóctone.

Quanto aos pontos P8 e P10, são áreas periodicamente dragadas (HARARI e CAMARGO, 1998) e com tráfego intenso de navios devido às atividades industriais e portuárias, podendo haver a ressuspensão dos grãos de sedimentos mais finos e possível transporte de sedimentos provenientes da Baía de Santos.

A maioria dos pontos, P1, P2, P3, P5, P6, P7 e P9, apresentou distribuição do diâmetro dos grãos $< 63 \mu\text{m}$ nas amostras de sedimento, conforme mostrado na Tabela 8; P4 apresentou maior proporção de sedimentos com grãos entre 250 e 125 μm de diâmetro; P8 apresentou proporções semelhantes entre os diâmetros 250–125 μm , 125–63 μm e $< 63 \mu\text{m}$; P10 apresentou diâmetro entre 250–25 μm e 125–63 μm .

O diâmetro médio dos grãos de sedimento variou de 99 a 27 μm , conforme a ordem crescente dos locais: Ilha do Barnabé (27 μm) $<$ Largo da Pompeba (28) $<$ Jardim São Manoel e Canal de São Vicente (29 μm) $<$ Rio dos Bugres III (40 μm) $<$ Rio dos Bugres I (50 μm) $<$ Rio Casqueiro (66 μm) $<$ Foz do Canal de Piaçaguera (85 μm) $<$ Canal de Santos (99 μm) $<$ Rio dos Bugres II (119 μm).

Tabela 8. Distribuição do diâmetro do grão de sedimento dos pontos amostrados. Areia grossa (500 a 1000 μm); Areia média (250 a 500 μm); Areia fina (125 a 250 μm); Areia muito fina (63 a 125 μm); Silte e argila (< 63 μm). Valores referentes à faixa granulométrica (%).

Ponto	Local	Tamanho do grão de sedimento (μm)				
		500–1000	250–500	125–500	63–125	< 63
P1	Canal de São Vicente	0	0	0	8,6	74,1
P2	Largo da Pompeba	0,5	2,3	5,5	10,0	79,6
P3	Rio dos Bugres I	2,0	5,2	9,2	14,4	68,2
P4	Rio dos Bugres II	1,3	10,8	39,8	23,6	23,2
P5	Rio dos Bugres III	1,5	4,8	6,9	12,2	73,4
P6	Jardim São Manoel	0,4	1,7	5,2	11,1	80,3
P7	Rio Casqueiro	0	4,7	22,5	17,2	54,3
P8	F. Canal de Piaçaguera	0	2,8	26,0	28,5	26,0
P9	Ilha do Barnabé	0	0	0	8,1	76,4
P10	Canal de Santos	0	2,8	37,8	37,2	3,3

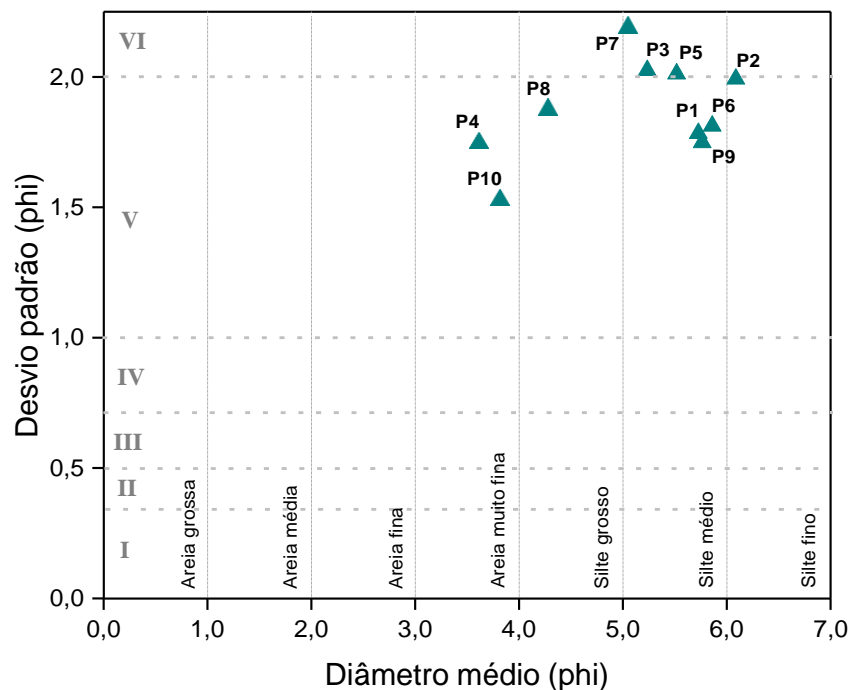
Fonte: Autor da tese.

Na Figura 27 está representado o grau de seleção das amostras de sedimento com base na relação entre o diâmetro médio e o desvio padrão, conforme a escala de FOLK e WARD (1957). As amostras de sedimento apresentaram diâmetro médio entre 4 e 7 phi (referente à faixa de areia muito fina e silte fino) e valores de desvio padrão entre 1,5 e 2,2. Com base nos valores de desvio padrão, as amostras de sedimento foram classificadas como pobremente a muito pobremente selecionadas. Isso indica que os sedimentos foram pouco retrabalhados em termos de transporte (FORNARI, 2021)⁸ sendo submetidos a pouca ou nenhuma remobilização da fração fina em suspensão (TESSLER e SOUZA, 1998), o que remete a baixa dinâmica de circulação e consequente falta de selecionamento dos grãos de sedimento (BARROS e VALENÇA, 2012). Em outras palavras, sedimentos pobremente selecionados tendem a compor uma

⁸ Comunicação pessoal, fornecida por FORNARI, M., via *google meet*, 2021.

mistura de diversas frações granulométricas devido à característica de um ambiente de baixa energia.

Figura 27. Grau de seleção a partir do diâmetro médio em função do desvio padrão (DP) dos pontos coletados. Valores em phi. Classificação quanto aos valores de DP: (I) DP < 0,35: muito bem selecionado; (II) DP de 0,35 a 0,5: bem selecionado; (III) DP de 0,5 a 0,71: moderadamente bem selecionado; (IV) DP de 0,71 a 1: moderadamente selecionado; (V) DP de 1 a 2: pobremente selecionado; (VI) DP > 2: muito pobremente selecionado.



Fonte: Autor da tese.

Resultados de diâmetro médio são empregados na definição das áreas de influência de domínios fluviais e marinhos, de áreas-fontes localizadas e à energia do meio transportador (PONÇANO, 1986). Enquanto os resultados de desvio padrão, do ponto de vista geológico, significa a tendência de os grãos se distribuírem em torno do valor médio, ou seja, relaciona-se com a competência dos diferentes agentes geológicos em selecionar com maior, ou melhor eficácia, um determinado tamanho de grão. Um sedimento bem selecionado significa um sedimento com pequena dispersão dos seus valores granulométricos (JESUS e ANDRADE, 2013).

6.2.1 Abundância e distribuição de microplásticos

Os resultados referentes à abundância de microplásticos encontrados nas amostras de sedimento do SESS estão apresentados na Tabela 9. Quantidades mínimas e máximas de microplásticos variaram em cada tamanho de malha granulométrica, ocorrendo aumento gradativo conforme a diminuição do tamanho da malha.

Conforme o aumento das quantidades de microplásticos encontradas nas amostras, houve aumento considerável dos valores de desvio padrão. Segundo a literatura (VAN CAUWENBERHE et al., 2015), é comum elevados valores de desvio padrão conforme o aumento do número de microplásticos encontrados nas amostras ambientais, implicando na grande variabilidade dos resultados.

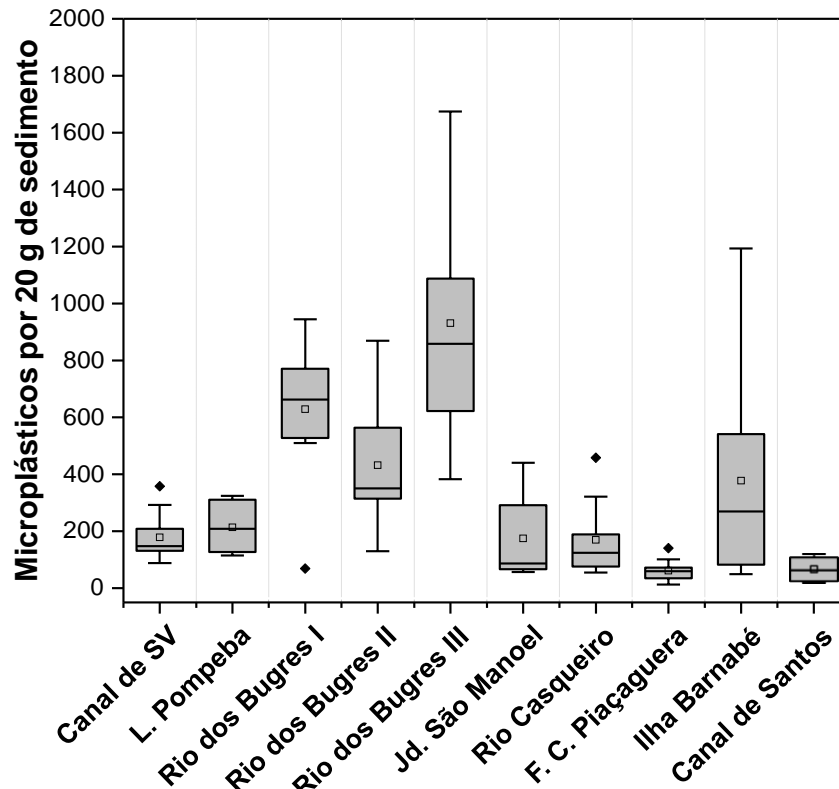
Tabela 9. Resultados da abundância de microplásticos por 20 g de sedimento; Valores mínimos, máximos e médias (\pm DP) encontrados nas amostras para cada malha de cada ponto amostrado; bem como, médias totais da abundância de microplásticos (20 g de sedimento) e resultados estimados em microplásticos por kg de sedimento; DP: Desvio padrão.

	Malhas (mm)	Microplásticos por 20 g de sedimento				Média total \pm DP	Microplásticos kg ⁻¹
		2,0	1,0	0,5	0,25		
P1	Mín – Máx	0 – 6	8 – 36	47 – 118	189 – 403	356 \pm 95	17.800
	Média \pm DP	2 \pm 2	18 \pm 11	80 \pm 26	257 \pm 87		
P2	Mín – Máx	0 – 20	2 – 40	30 – 105	199 – 463	424 \pm 149	21.200
	Média \pm DP	5 \pm 4	12 \pm 16	66 \pm 33	342 \pm 107		
P3	Mín – Máx	2 – 45	23 – 56	71 – 381	464 – 1.253	1.257 \pm 431	62.850
	Média \pm DP	15 \pm 2	26 \pm 26	200 \pm 229	1005 \pm 333		
P4	Mín – Máx	9 – 58	12 – 94	104 – 383	452 – 1.020	864 \pm 388	43.200
	Média \pm DP	25 \pm 20	44 \pm 30	185 \pm 112	608 \pm 232		
P5	Mín – Máx	0 – 23	14 – 126	62 – 774	796 – 2.191	1.861 \pm 844	93.050
	Média \pm DP	16 \pm 9	64 \pm 41	335 \pm 280	1.444 \pm 574		
P6	Mín – Máx	0 – 28	0 – 29	10 – 62	122 – 427	349 \pm 159	17.450
	Média \pm DP	8 \pm 12	9 \pm 12	38 \pm 20	293 \pm 129		
P7	Mín – Máx	0 – 36	0 – 33	13 – 84	148 – 514	339 \pm 185	16.950
	Média \pm DP	7 \pm 16	15 \pm 11	44 \pm 28	271 \pm 143		
P8	Mín – Máx	0 – 3	4 – 11	14 – 83	25 – 119	123 \pm 62	6.150
	Média \pm DP	0	8 \pm 6	36 \pm 28	78 \pm 37		
P9	Mín – Máx	0 – 29	17 – 79	86 – 396	292 – 755	726 \pm 283	36.300
	Média \pm DP	11 \pm 11	43 \pm 23	202 \pm 116	469 \pm 251		
P10	Mín – Máx	0 – 15	1 – 27	19 – 39	63 – 115	134 \pm 12	6.700
	Média \pm DP	5 \pm 7	11 \pm 10	30 \pm 8	89 \pm 19		

Fonte: Autor da tese.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 10 e no gráfico da Figura 28, o Rio dos Bugres (P3, P4 e P5) apresentou maiores abundâncias de microplásticos nas amostras de sedimento em relação aos demais pontos, conforme a ordem: P5 > P3 > P4.

Figura 28. Abundâncias de microplásticos encontradas nos pontos amostrados.



Fonte: Autor da tese.

Era esperado encontrar elevada abundância de microplásticos no Rio dos Bugres, onde se localiza a maior favela de palafitas do SESS, com a aparente poluição por resíduos plásticos sobre regiões de mangue e seu descarte feito de forma incessante pelos moradores que não possuem rede de saneamento e coleta de resíduos sólidos (RIBEIRO, 2018).

Por outro lado, no P9 (Ilha do Barnabé), por ser uma zona portuária e sem presença de favelas de palafita, não era esperado encontrar abundância elevada em comparação aos demais pontos. O local apresenta formação de um giro influenciado pela junção entre o fluxo unidirecional fluvial com as marés de águas salobras, propiciando uma área de assoreamento (SARTORETTO, 2014).

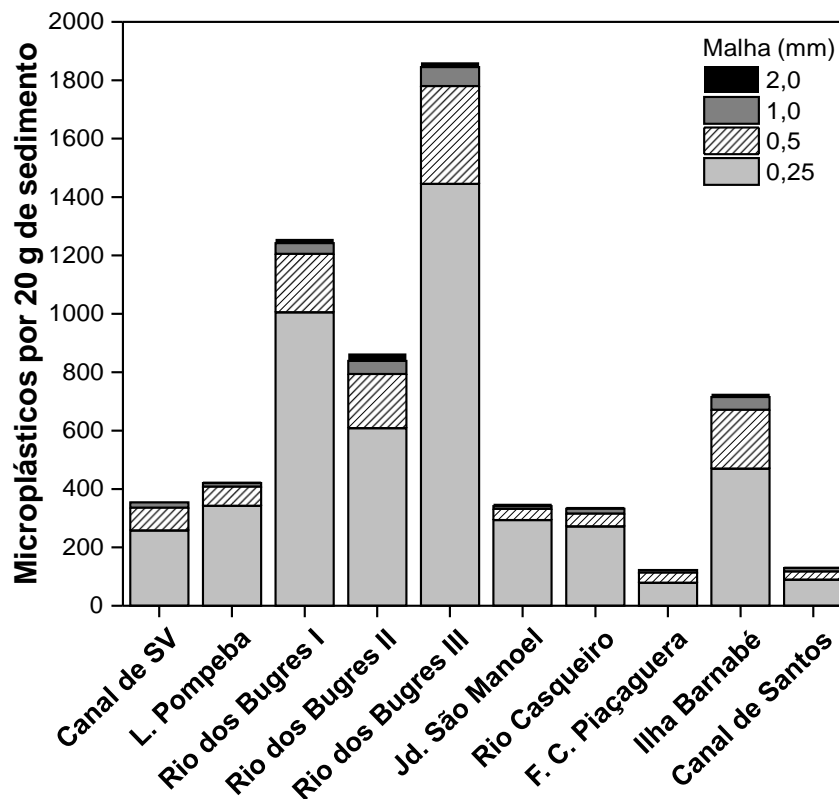
Canal de São Vicente (P1), Largo da Pompeba (P2), Jd. São Manoel (P6) e Rio Casqueiro (P7) apresentaram abundâncias de microplásticos semelhantes e intermediárias, conforme a ordem: $P2 > P1 > P6 > P7$. Seguido dos pontos P1, P2, P6 e P7, Foz do Canal de Piaçaguera (P8) e Canal de Santos (P10) as abundâncias de microplásticos foram as menores encontradas neste estudo.

Nos pontos P8 e P10, as menores abundâncias de microplásticos encontradas podem ser explicadas pelas correntes de marés com energia superior às correntes de águas fluviais e o tráfego intenso de embarcações, tornando a deposição das partículas plásticas mais lenta nestes pontos.

Os dados relativos à abundância nos pontos P3, P4, P5, P6 e P9 apresentaram grande amplitude (dispersão) devido às grandes diferenças entre as quantidades mínimas e máximas encontradas nestes pontos, cujas abundâncias de microplásticos encontradas foram as mais elevadas.

A distribuição de microplásticos nas amostras de sedimento variou conforme a diminuição dos tamanhos da malha granulométrica, como verificado na Figura 29. Os resultados evidenciaram que a quantidade de partículas plásticas menores é diretamente proporcional em relação à diminuição do tamanho dos grãos, ou seja, quanto menor a fração do sedimento maior é a quantidade de microplásticos. A fração de 0,25 mm apresentou, visivelmente, a maior quantidade de partículas por 20 gramas de sedimento para todos os locais amostrados.

Figura 29. Abundância de microplásticos por 20 g de sedimento em cada tamanho de malha granulométrica (2,0; 1,0; 0,5; 0,25 mm).



Fonte: Autor da tese.

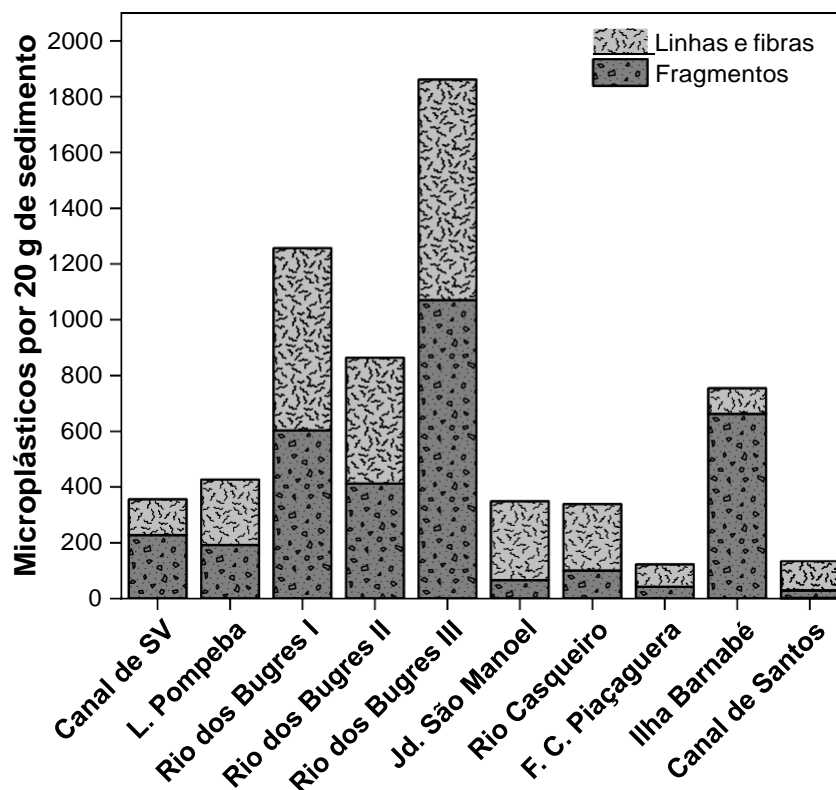
A abundância de microplásticos e os tamanhos das malhas granulométricas apresentaram correlação estatisticamente negativa ($p < 0,05$), conforme resultados inseridos no APÊNDICE 1, onde a abundância de microplásticos (variável dependente) diminuiu conforme o aumento do tamanho da malha (variável independente). Os coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,299 a 0,896 entre os pontos amostrados e explicam cerca de 30 a 80% a abundância de microplásticos conforme os tamanhos da malha.

Com base nessa distribuição, é possível inferir que os microplásticos estão presentes nas frações mais finas do sedimento do SESS. Considerando que o diâmetro médio dos grãos na maioria das amostras analisadas neste estudo foi $< 63 \mu\text{m}$ e podem ser facilmente ressuspensos para a coluna d'água, com o risco de exposição dos organismos bentônicos e epibentônicos aos microplásticos (GIMILIANI et al., 2020). Alguns autores (HADDOUT et al., 2021; NOR e OBBARD, 2014), entretanto, reportaram maiores quantidades de microplásticos nas frações

entre 1 e 0,5 mm do que na faixa entre 0,5 e 0,1 mm em amostras de sedimentos estuarinos, não corroborando com os resultados do presente estudo.

Na Figura 30 estão apresentadas as abundâncias relativas aos tipos de microplásticos, separando fragmentos de linhas e fibras. De um modo geral, ambos os tipos de microplásticos apresentaram, aparentemente, semelhanças entre si, tendendo a uma maior presença de linhas e fibras para os pontos P2 (L. Pompeba), P6 (Jd. São Manoel), P7 (Rio Casqueiro), P8 (F. Canal de Piaçaguera) e P10 (Canal de Santos). Alguns autores (CLAESSENS et al., 2011; JIWARUNGRUEANGKU et al., 2021; NETO et al., 2019; NOR e OBBARD, 2014; POHL et al., 2020;) também encontraram fibras plásticas como o tipo de microplástico mais encontrado nas amostras de sedimento estuarino.

Figura 30. Abundância de fragmentos e linhas/fibras por 20 g de sedimento em cada ponto amostrado.



Fonte: Autor da tese.

A presença de linhas e fibras plásticas provavelmente é influenciada pela proximidade de algumas fontes, assim como esgoto *in natura* e efluentes das lavagens de roupas, locais de descarte de resíduos e favelas de palafita, em especial o lançamento de apetrechos de pesca perdidos no SESS. As fibras são, preferencialmente, removidas da suspensão, pois ficam presas entre os grãos de sedimento que se depositam. Devido à forma alongada e à grande relação área superficial e volume, as fibras tendem a ser arrastadas e depositadas junto com os grãos de sedimento, o que explica o enriquecimento de fibras em amostras de sedimentos. Enquanto a deposição de fragmentos é mais fortemente controlada por sua baixa densidade, tornando os fragmentos propensos à suspensão e, portanto, menos propensos à deposição (POHL et al., 2020).

Ao comparar os resultados deste estudo (estimados em partículas por kg) com outros trabalhos sobre abundância de microplásticos em sedimentos estuarinos de fundo, as amostras de sedimento do SESS apresentaram quantidades elevadas variando de 50 a 800 vezes maiores do que os resultados reportados na literatura, como descrito na Tabela 10. São poucos os estudos sobre ocorrência e abundância em sedimentos estuarinos de fundo (subtidais) em comparação aos sedimentos estuarinos intertidais.

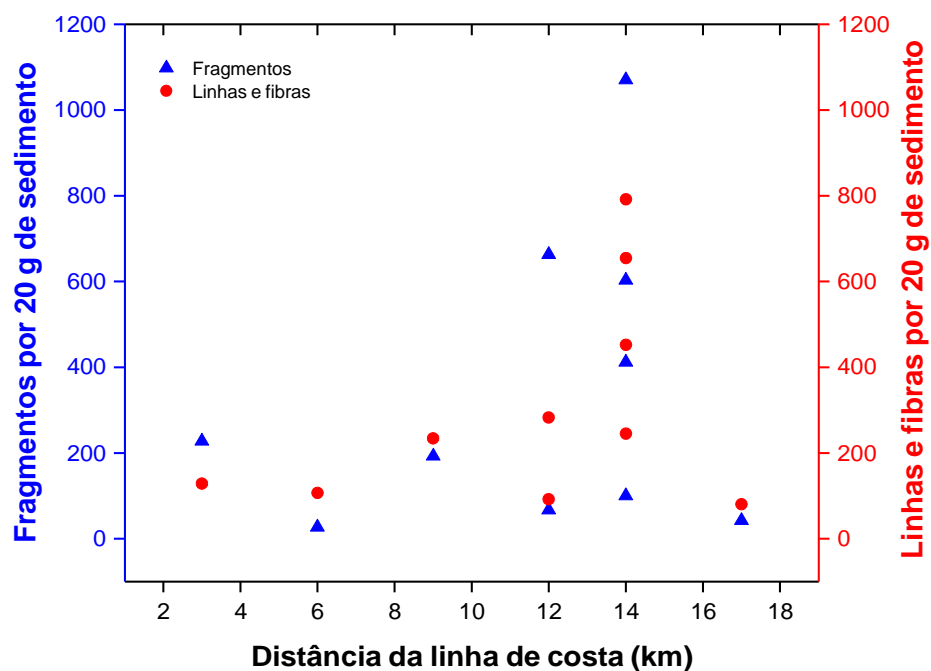
Tabela 10. Comparação das abundâncias de microplásticos (partículas kg⁻¹) em sedimentos estuarinos de fundo encontradas deste estudo com outros trabalhos internacionais. *Sistema Estuarino Baía de Vitória, ES.

País	Tamanho (mm)	Abundância (partículas kg⁻¹)	Referência
Itália	0,03 – 2,4	672 – 2.175	VIANELLO et al. (2013)
China	< 5	121 ± 9	PENG et al. (2017)
Brasil*	< 5	0 – 126	NETO et al. (2019)
Tailândia	0,1 – 5	300 – 900	JIWARUNGRUEANGKU et al. (2021)
Brasil	< 5	6.150 – 93.050	Presente estudo

Fonte: Autor da tese.

A presença de favelas de palafitas no interior do SESS é a principal fonte de resíduos plásticos para as conseqüentes quantidades elevadas de microplásticos no estuário. É aparente a tendência de aumento da abundância de microplásticos conforme o afastamento da linha de costa para a maioria dos pontos amostrados, como visualizado na Figura 31, evidenciando a interferência das fontes antrópicas de poluição microplástica no interior do SESS.

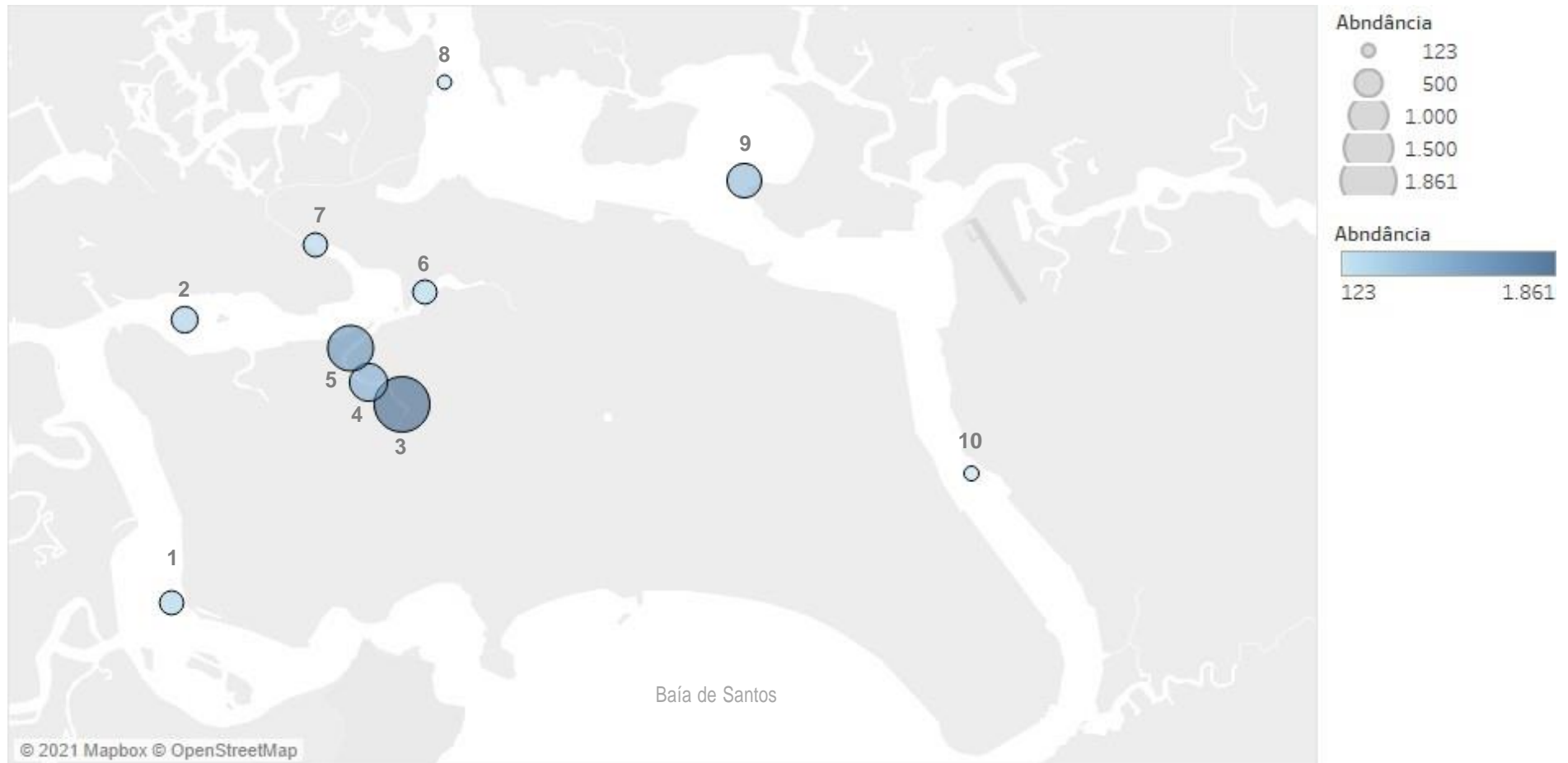
Figura 31. Distância da linha de costa (km) em relação aos pontos amostrados conforme a abundância de fragmentos e linhas/fibras (20 g de sedimento).



Fonte: Autor da tese.

Os resultados da distribuição de microplásticos encontrados neste estudo (Figura 32) corroboram com a literatura (ANDRADY, 2011; JAMBECK et al., 2015; SHEAVLY, 2005; VANDERZAWAAGG e POWERS, 2008) na questão das fontes de detritos plásticos e microplásticos que provém, principalmente, de origem terrestre (80%) e que são gerados em áreas com elevada densidade populacional (HADDOUT et al., 2021) ou em regiões ocupadas irregularmente onde não há serviço de coleta de “lixo”, sendo assim, um problema socioeconômico ligado à ocupação territorial irregular (REVISTA PESQUISA FAPESP, 2019).

Figura 32. Distribuição e abundância de microplásticos por 20 g de sedimento em cada ponto: Canal de São Vicente (1); Largo da Pompeba (2); Rio dos Bugres (3 a 5); Jd. São Manoel (6); Rio Casqueiro (7); Foz do Canal de Piaçaguera (8); Ilha do Barnabé (9) e Canal de Santos (10).



Fonte: Autor da tese.

6.2.2 Tipo polimérico dos microplásticos

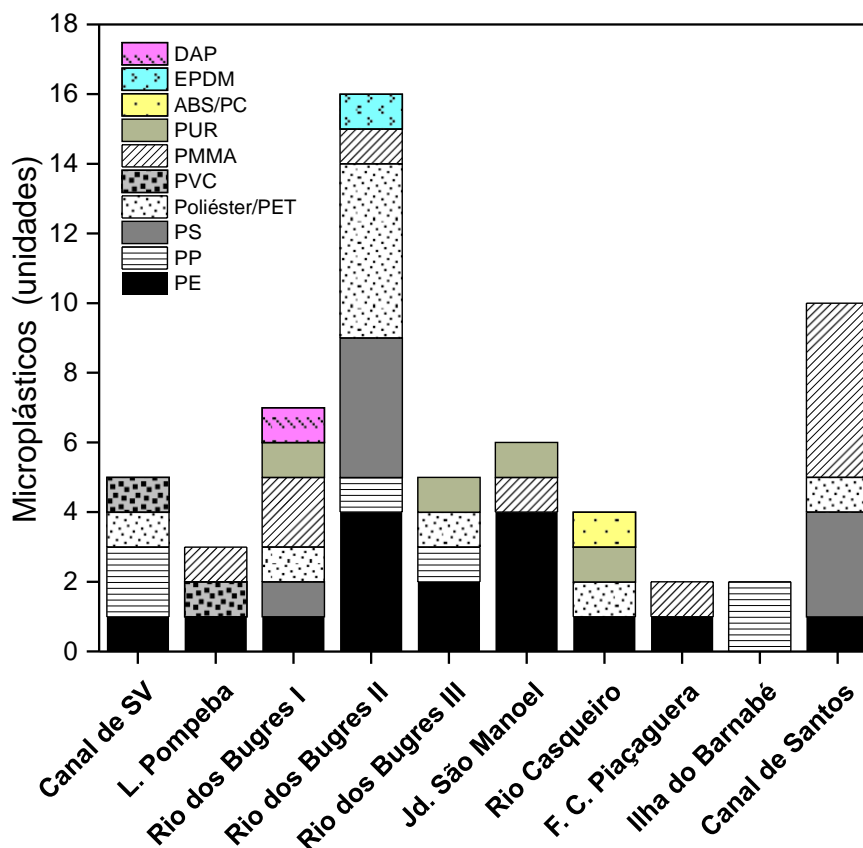
Os resultados das amostras de microplásticos analisadas por Py-GC/MS foram identificados pelos espectros de massa (inseridos no APÊNDICE 2) e plotados em gráficos para obtenção dos cromatogramas (tempo de retenção x intensidade relativa), sendo apresentados juntamente com os resultados de ATR-FTIR da mesma amostra (resultados listados e inseridos no APÊNDICE 3). Não foram inseridos os gráficos de todas as amostras analisadas e sim, gráficos respectivos de cada tipo polimérico determinado.

Quanto aos resultados das análises de ATR-FTIR dos microplásticos, os espectros foram plotados em gráficos (comprimento de onda x absorvância) com a descrição das bandas de absorção, modos de vibração, grupos funcionais e tipos poliméricos identificados nas tabelas.

Dos 70 microplásticos previamente selecionados, 63 foram analisados, 60 foram identificados e 3 não foram identificados. As amostras P3MP2, P2MP4, P3MP9, P3MP10, P6MP7, P10MP4 e P10MP5 não foram analisadas devido ao tamanho muito pequeno, o que impossibilitou as análises. A nomeação das amostras foi feita conforme os pontos coletados e a numeração do microplástico selecionado, como por exemplo: no Ponto 1 foi selecionado o microplástico nº1, sendo reportado como P1MP1.

Com base nos resultados da identificação polimérica das amostras de microplásticos analisadas, foram identificados os seguintes tipos, conforme a ordem de frequência encontrada: PE (n = 16) > PMMA (n = 11) > Poliéster/PET (n = 10) > PS (n = 8) > PP (n = 6) > PUR (n = 4) > PVC (n = 2) > ABS/PC e EPDM (n = 1 unidade cada) (Figura 33).

Figura 33. Tipos de polímero encontrados em cada ponto estudado.



Fonte: Autor da tese.

Todos os pontos, com exceção do P9 (Ilha do Barnabé), apresentaram microplásticos do tipo PE, cujo polímero é o mais utilizado pelas indústrias devido a sua versatilidade, facilidade de processamento, não toxicidade e baixo custo (ABIPLAST, 2015), visto que existem os diferentes tipos de PE (PEAD, PEBD, PEBDL) com diferentes percentuais de demanda (ABIPLAST, 2019). São utilizados na produção de embalagens de alimento, sacos plásticos, garrafas tipo *squeeze* (esportiva), plásticos filme, brinquedos, embalagens de cosméticos, medicamentos e de produtos de limpeza (EUROPE PLASTIC, 2019; PICÓ e BARCELÓ, 2019).

Resinas plásticas de PP também são utilizadas na composição de embalagens de alimento, além de invólucros, tampas, recipientes de microondas, tubos e peças automotivas. Microplásticos do tipo PP foram encontrados nos pontos P1, P5 e P9. Poliestireno também é aplicado na composição de embalagens de alimento refrigerado (carnes, laticínios e pescados), estes muito utilizados por redes de *fast food* e em boias de redes de pesca, na forma de PS expandido, vulgo

isopor, como verificado na amostra P10MP1, considerado um polímero estável sob condições de intempéries em comparação às demais poliolefinas. Além disso, resinas de PS também são aplicadas em equipamentos elétricos e eletrônicos, revestimentos internos de geladeiras e armações de óculos (PICÓ e BARCELÓ, 2019; PLASTIC EUROPE, 2019).

As amostras P1MP2 e P2MP5, que também apresentaram fragmentos de filme e foram identificados como PVC, muito utilizado em filmes para embalagens e, majoritariamente, em materiais de construção (PLASTIC EUROPE, 2019). Neste caso, pode as amostras podem ser originárias de fontes domiciliares.

Amostras de microplásticos do tipo Poliéster foram categorizadas juntamente com microplásticos do tipo PET, pois ambos os tipos possuem grupo funcional éster na cadeia principal e por isso apresentaram bandas de absorção correspondentes. Entre as amostras analisadas por Py-GC/MS, quatro amostras na forma de fragmento foram identificadas como PET.

Existem vários tipos de poliéster, cujas aplicações remetem aos ramos da indústria têxtil e de embalagens de alimento (ROMÃO et al., 2009). As amostras de poliéster/PET apresentaram formas de linhas e fragmentos, sendo as linhas podendo ser referenciadas às linhas têxteis e os fragmentos às garrafas ou outra embalagem de alimento.

As linhas do tipo poliéster/PET foram encontradas no P1, P3, P4, P5 e P7, cujos pontos estão localizados mais próximos das moradias irregulares, com exceção do P7 que está mais afastado dos restantes dos pontos. Microplásticos de poliéster são considerados fontes de origem domiciliar provenientes de lavagens de roupas (HERNANDEZ et al., 2017). Com relação aos fragmentos de poliéster/PET, foram encontrados nos pontos P1, P3, P4, P5, P7 e P10. Resinas de PET são inteiramente aplicadas no setor de embalagens, em especial de bebidas desde garrafas de água, suco, refrigerante e são aplicadas também para embalagens de produtos de limpeza (PLASTIC EUROPE, 2019), evidenciando ser proveniente de fonte de origem domiciliar.

Os pontos P3 e P4 apresentaram a maior variedade de polímeros e os pontos P4 e P10 apresentaram as maiores abundâncias de microplásticos identificados. O P4, em questão, está sob influência do canal que liga ao antigo depósito de resíduos sólidos do município de São Vicente, conhecido popularmente como “lixão” do Sambaiatuba. A variedade e a abundância encontradas de

polímeros identificados pode estar relacionada aos resíduos descartados neste canal e, por conseguinte, são lançados no Rio dos Bugres.

A amostra P4MP1, encontrada apenas no P4, foi identificada apenas por Py-GC/MS como EPDM (monômero etileno-propileno-dieno) devido à cor escura e opaca que apresenta não sendo viável sua identificação por ATR-FTIR. EPDM consiste em um copolímero de elastômero (borracha) sintético com elevada resistência ao calor e oxidação e utilizado na indústria automotiva e construção civil (KARPELES e GROSSI, 2001). A amostra foi encontrada na forma de grânulos de borracha em grandes quantidades. Grânulos de EPDM são matéria prima para confecção de pisos esportivos ou *playgrounds* expostos às intempéries e apresentam elasticidade e resistência aos raios UV (EPDM GRÂNULOS, 2021).

A presença de microplásticos identificados como PUR também pode se configurar em fonte domiciliar nas amostras de SESS. Identificados como fragmentos de espumas de PUR, foram encontrados nos pontos P3, P5, P6 e P7 e apresentaram características e cor semelhantes. Esses microplásticos podem ser provenientes da degradação de espumas de esponjas de louça/limpeza.

Além do PUR, os tipos poliméricos encontrados nas amostras de SESS, como Poliamidas e ABS/PC, são classificados como plásticos de engenharia, cujas características quanto à resistência mecânica, térmica, química e às intempéries são superiores às commodities (PE, PP, PS, PVC e PET) (WIEBECK e HARADA, 2005).

A amostra P3MP3 possui aparência de filme plástico e, conforme o espectro ATR-FTIR obtido, apresentou picos definidos com intensidade alta. A identificação desta amostra não foi possível de ser realizada, pois os picos do espectro obtido são característicos de mais de um polímero, sendo: banda de absorção 1630 cm^{-1} pode ser atribuída às Poliamidas (JUNG et al., 2018); bandas 1370 e 1457 cm^{-1} são características de hidrocarbonetos alifáticos saturados; 798 cm^{-1} pode ser referente ao PUR; banda 1257 cm^{-1} se refere ao PMMA e bandas 1090 e 1016 cm^{-1} são atribuídas ao PET.

Com relação às análises de Py-GC/MS, a amostra P3MP3 foi identificada como resina de Dialil Ftalato (DAP) por comparação empírica entre espectros de massa e valores de massa/carga dos principais picos obtidos, como apresentados no APÊNDICE 2. Entretanto, ao comparar os espectros ATR-FTIR da amostra com o espectro de DAP disponível na literatura (XU et al., 2008), ambos são

semelhantes na forma do espectro e intensidade dos picos, porém, não há semelhança na posição das bandas de absorção. O DAP é considerado um pré-polímero de fácil manuseio durante seu beneficiamento e sua aplicação se estende em revestimentos de dispositivos eletrônicos que requerem resistência em condições ambientais a longo prazo (XU et al., 2008).

Quanta à amostra P7MP1, encontrada no P7, foi identificada por ATR-FTIR como blenda ABS/PC e PC por Py-GC/MS. Blenda ABS/PC é uma mistura dos dois polímeros que apresentam propriedades sinérgicas com elevadas resistências mecânicas e térmicas do PC aliadas à flexibilidade do ABS (FERREIRA et al., 2018; LI et al., 2017), sendo aplicados nos setores automobilístico e eletrônico.

Microplásticos do tipo PMMA foram o segundo tipo polimérico mais encontrado nas amostras de sedimento e encontrado em quase todos os pontos amostrados (P2, P3, P4, P6, P8 e P10). PMMA abrange os plásticos acrílicos como substituição ao vidro, sendo um material transparente e resistente. Porém, os microplásticos encontrados não apresentaram essas características. De acordo com as imagens obtidas, os microplásticos de PMMA apresentaram características de revestimento contendo brilho, estampas coloridas ou que lembram texturas de resinas epóxi, estas identificadas nas análises de ATR-FTIR como epóxidos componentes do PMMA. Portanto, a ocorrência de microplásticos de PMMA no SESS pode estar relacionada com a degradação de revestimentos de construções, móveis e até mesmo de embarcações (visto sua maior frequência no P10). Brinquedos, troféus, enfeites, materiais de escritório e escolares também podem ter PMMA em sua composição (BOUCHER e FRIOT, 2017; VIEIRA et al., 2006).

A utilização de duas diferentes técnicas analíticas para identificação polimérica é de extrema importância para a validação e confirmação entre os resultados obtidos das análises de microplásticos. O uso da Py-GC/MS como técnica complementar ao ATR-FTIR evita a identificação errônea

A determinação do tipo polimérico é fundamental na avaliação da distribuição dos microplásticos no ambiente. Polímeros de baixa densidade, como PE e PP, são mais frequentemente encontrados nas águas superficiais do que na coluna d'água e sedimentos, enquanto polímeros com densidades mais elevadas, como Poliéster e PMMA, são encontrados em maior quantidade conforme o aumento da profundidade (ERNI-CASSOLA et al., 2019). Entretanto, PE foi o tipo predominante nas amostras de sedimento analisadas neste estudo, o que reforça a interferência

dos fatores bióticos e abióticos nas superfícies dos microplásticos, alterando suas propriedades físicas e químicas. Ambientes com elevados teores de sólidos em suspensão e MO, por exemplo, características típicas de regiões estuarinas, favorecem a bioincrustação nas superfícies plásticas (ARTHAM et al., 2009), causando a deposição/afundamento de microplásticos nos sedimentos.

Todos os tipos poliméricos encontrados nas amostras de microplásticos possuem amplas aplicações e demandas por setores de embalagens, construção civil, automotivos, elétricos e eletrônicos e têxteis em nível global (ABIPLAST, 2019; PLASTIC EUROPE, 2019). Os pontos apresentaram, principalmente, microplásticos de prováveis fontes domiciliares podendo ser representados pelos setores de embalagem, têxtil e de construção civil e fontes desconhecidas do setor automobilístico.

▪ **Bandas de absorção e grupos funcionais**

Todos os microplásticos analisados apresentaram absorção nos intervalos entre 2940-2911 cm^{-1} e 2874-2835 cm^{-1} , bandas consideradas características de hidrocarbonetos alifáticos saturados. Os microplásticos dos tipos Polietileno tereftalato (PET), Polimetilmetacrilato (PMMA) e Poliuretano (PUR) apresentaram absorção entre as regiões 2973 e 2940 cm^{-1} , sendo característicos de hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos). Entretanto, alguns microplásticos destes polímeros não apresentaram absorção nesse intervalo devido à intensidade muito fraca dos picos. Microplásticos de PS apresentaram absorção entre 3028 e 3022 cm^{-1} , intervalo pertencente aos hidrocarbonetos alifáticos insaturados, do grupo alcenos (HUMMEL, 2002; SILVERSTEIN, 2005).

Diversas bandas podem aparecer na região do estiramento C-H. É importante identificar se as absorções são acetilênicas (3300 cm^{-1}), vinílicas ou aromáticas (> 3000 cm^{-1}), alifáticas (< 3000 cm^{-1}) ou aldeídicas (entre 2850 e 2750 cm^{-1}). Portanto, os microplásticos analisados possuem absorções aromáticas (PS e PU), alifáticas (PE, PP, PET e PMMA) e aldeídicas (PE e PP).

O PE apresentou menor número de picos por ser uma cadeia polimérica mais simples em relação aos demais polímeros. Foi possível diferenciar entre Polietileno de alta densidade (PEAD) e Polietileno de baixa densidade (PEBD)

devido à presença da banda de absorção em torno de 1370 cm^{-1} , a qual é atribuída ao PEBD (JUNG et al., 2018). Ambos os tipos de PE apresentaram absorção nas regiões próximas de 2914 , 2845 , 1464 e 715 cm^{-1} , que caracterizam como hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos) (HUMMEL, 2002).

A banda em torno de 715 cm^{-1} em uma intensidade de média a fraca pode ser atribuída aos hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos). Enquanto a banda 720 cm^{-1} com intensidade forte pode ser atribuída à presença de compostos aromáticos (HUMMEL, 2002).

Microplásticos de PP apresentaram absorção nas bandas de 1465 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} (conforme os modos de vibração apresentados nas tabelas) as quais podem ser atribuídas aos grupos metilenos e metilas, respectivamente. As regiões de absorção em 1164 , 996 , 971 e 813 cm^{-1} podem ser atribuídas aos hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos) (HUMMEL, 2002).

Amostras de PS apresentaram bandas de absorção de grupos funcionais de anéis benzênicos e compostos derivados, sendo seus principais compostos característicos (HUMMEL, 2002; JUNG et al., 2018).

Microplásticos do tipo PET apresentaram como principais bandas de absorção características os tereftalatos (ésteres) e etilenoglicol (álcoois) e demais bandas características de derivados aromáticos (HUMMEL, 2002; IOAKEIMIDIS et al., 2016; PEREIRA et al., 2017).

Microplásticos identificados como PMMA tiveram, na maioria das amostras, absorção de intensidade forte entre as bandas 1731 e 1718 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao grupo carboxila acrilato, pertencente aos ésteres (grupos carbonila). Carboxila acrilato é característico de polímeros do tipo PMMA (BI et al., 2006). Além da banda 1732 cm^{-1} , as bandas 1062 , 987 e 843 cm^{-1} também são características deste polímero (DUAN et al., 2008), embora algumas bandas típicas deste polímero não tenham aparecido devido, provavelmente, à proximidade ou sobreposição com a banda 1030 cm^{-1} , não sendo característica deste polímero. No que se refere à banda 1062 cm^{-1} , algumas amostras de PMMA apresentaram intervalo de 1066 a 1055 cm^{-1} , que pode definir uma estrutura primária, secundária ou terciária de um álcool.

Amostras de PVC apresentaram os grupos característicos: vinil e vinilideno, além de ligações de cloreto (Cl) e ésteres (BELTRÁN e MARCILLA, 1997; COLTRO

et al., 2013) e bandas características de compostos de ésteres, sugerindo a presença destes plastificantes em sua composição (COLTRO et al., 2013).

Microplásticos de PUR apresentaram bandas características em torno de 3200 cm^{-1} com ligações de N representando grupos uretano e ureia (DIAS et al., 2010). Poliamida também apresenta ligações de N na absorção próxima a 3200 cm^{-1} , referindo-se aos grupos amidas (NDESENDO et al., 2015).

A amostra P3MP6 não foi identificada quanto ao tipo polimérico devido à pouca quantidade de picos definidos, acarretando numa identificação ambígua. Entretanto, a presença da banda 1632 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos carbonilas, provenientes da degradação polimérica ou aos grupos aminas. A banda 998 cm^{-1} pode ser atribuída ao PP (Jung et al., 2018). Enquanto a banda 906 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos cetonas aromáticas características das regiões de $915\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ com picos fracos a médios (HUMMEL, 2002). Ou pode se referir aos grupos vinilas, sendo característico do intervalo de $990\text{ a }908\text{ cm}^{-1}$ (BELTRÁN e MARCILLA, 1997). Logo, a ausência de demais picos inviabiliza sua identificação polimérica.

P4MP6 também não foi possível de ser identificada quanto ao polímero. Próximo à faixa de absorção de $3417\text{ a }3180\text{ cm}^{-1}$, pode referir-se às ligações de N, sugerindo ser amidas ou aminas, podendo ser característica de Poliamidas (PA) (HUMMEL, 2002; NDESENDO et al., 2015), como também pode referir-se ao grupo OH devido à absorção de umidade. A banda 1627 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos carbonilas (degradação polimérica), especificamente às amidas (HUMMEL, 2002; JUNG et al., 2018; NDESENDO et al., 2015). Entretanto, a banda 1026 cm^{-1} é característica do PS (JUNG et al., 2018), sendo comumente encontrada aqui neste estudo como derivados aromáticos, enquanto, esta mesma banda pode ser atribuída aos grupos metilenos em PA (1030 cm^{-1}) (NDESENDO et al., 2015).

A amostra P7MP1 consiste em uma blenda de ABS/PC devido à presença das bandas características de ambos os polímeros. As bandas 1602 , 1503 , 1453 e 946 cm^{-1} caracterizam o ABS, enquanto as bandas 1361 , 1228 , 1178 e 823 cm^{-1} são características do PC. Apesar de a amostra não ter apresentado banda em torno de 2230 cm^{-1} que se refere à presença de nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$) (HUMMEL, 2002) nem a banda próxima de 1770 cm^{-1} , referente ao carbonato ($\text{C}=\text{O}$) (HAGHIGHI-YAZDI e LEE-SULLIVAN, 2015; PARSHIN et al., 2013), ambas são características do ABS e PC, respectivamente. Houve, entretanto, presença de pico de intensidade muito

fraca em torno da banda 2300 cm^{-1} , sugerindo a provável presença de nitrila. Esta mesma característica também tem sido reportada por alguns autores (FERREIRA et al., 2018; PARSHIN et al., 2013) nas proximidades do 2200 cm^{-1} em amostras de PC.

A absorção de um grupo funcional específico depende, além dos intervalos bastante definidos e da frequência ou comprimento de onda preciso, do ambiente e estado físico em que as moléculas orgânicas se encontram (SILVERSTEIN et al., 2005). É comum o deslocamento dos modos de vibração, o que é considerado aceitável nas condições de análises de espectroscopia no infravermelho (REDÍGOLO, 2021)⁹. No presente estudo, esse deslocamento foi verificado em muitas amostras de microplásticos analisadas.

Picos característicos de polímeros de algumas amostras apresentaram intensidade reduzida e desaparecimento em alguns espectros, em especial referentes às bandas 2919 e 2845 cm^{-1} , que apresentam, geralmente, maior estabilidade e intensidade nas análises espectroscópicas. Tal evento pode estar relacionado aos processos de oxidação e degradação ambiental. Quanto maior o tempo de residência do microplástico no ambiente, mais fracos serão os picos característicos da cadeia polimérica (IOAKEIMIDIS et al., 2016), sugerindo que grande parte dos microplásticos analisados neste estudo podem ter sido expostos às condições ambientais a longo prazo.

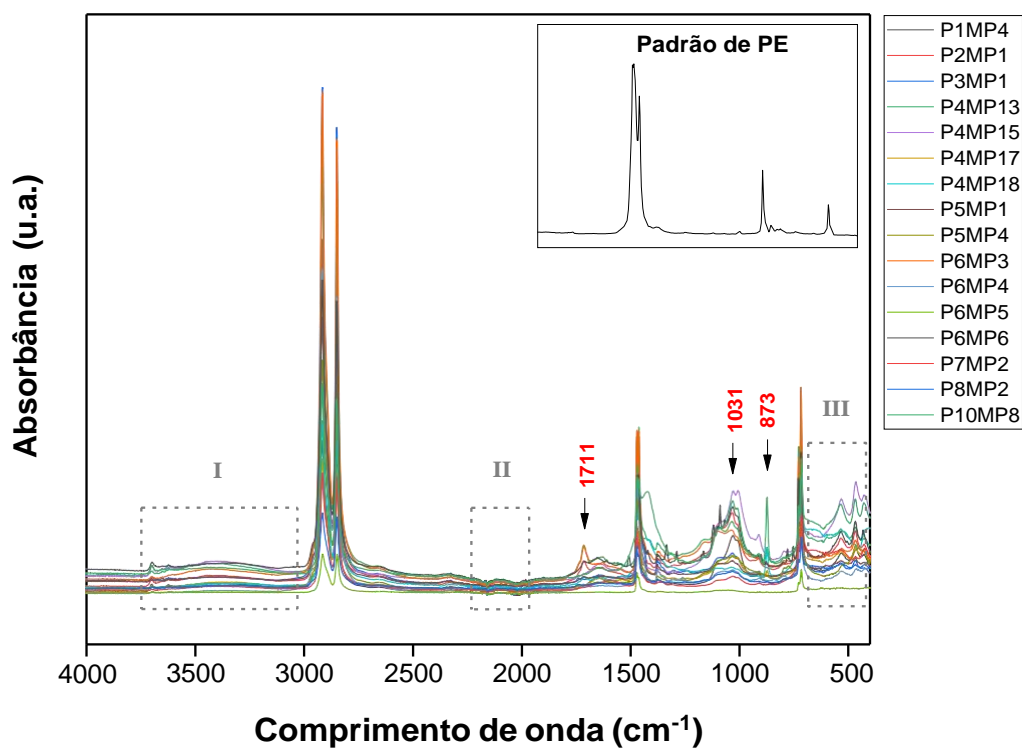
Em muitas amostras de microplásticos analisadas houve a formação de novos grupos funcionais, não característicos de polímeros, entre os intervalos das regiões de absorção 3694 e 3015 cm^{-1} (I), 2158 e 2035 cm^{-1} (II) e entre 720 e 468 cm^{-1} (III), conforme verificado nas Figuras de 34 a 40.

Os picos de absorção em torno do intervalo I são característicos dos grupos hidroxilas (OH) evidenciando processo de degradação e grupos formados sob interferência da luz UV e da presença de O_2 (degradação foto-oxidativa) (CAI et al., 2018), estando presente nos microplásticos dos tipos PE, PP, PMMA e PVC analisados. No caso de PET/Poliéster, a presença de OH é proveniente do processo de degradação por hidrólise. O intervalo II indica a presença de CO_2 que podem ser provenientes da degradação.

⁹ Comunicação pessoal, fornecida por REDÍGOLO, M.M., em São Paulo, 2021.

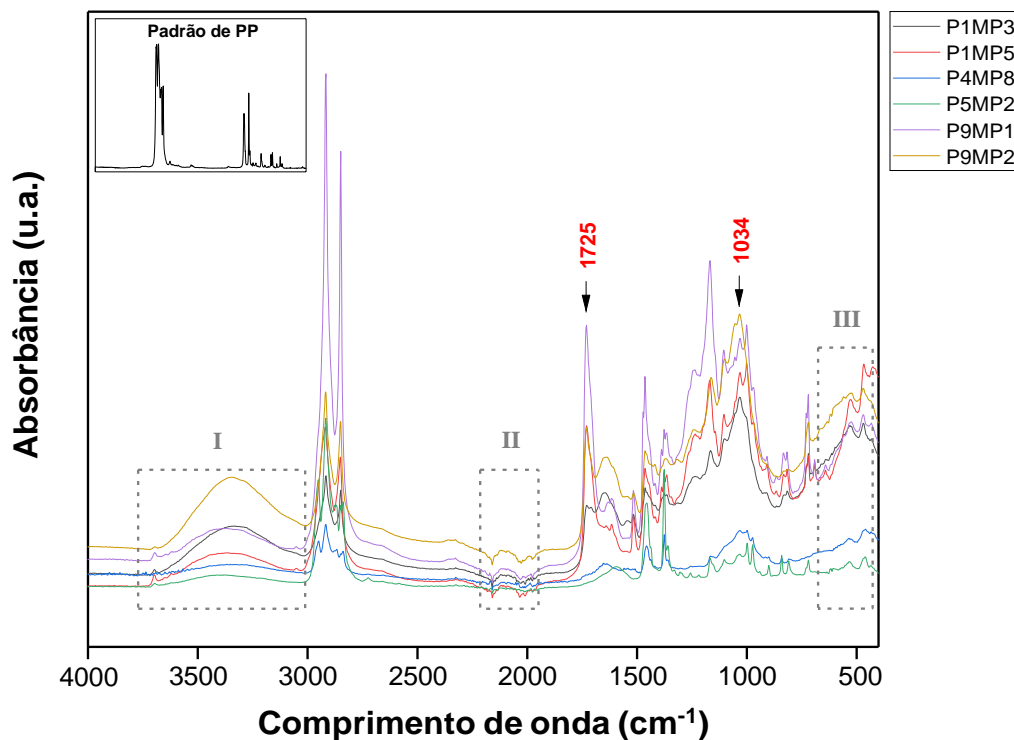
No intervalo III, grupos de carbono e hidrogênio (C – H) são formados devido à fotodegradação do polímero (NABI et al., 2020), que pode ser atribuída à insaturação dos grupos químicos e presença de compostos aromáticos (HUMMEL, 2002) visivelmente nas amostras de PE, PP, PMMA e PET/Poliéster.

Figura 34. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PE; padrão de PE analisado neste estudo.



Fonte: Autor da tese.

Figura 35. Espectros de ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PP; padrão de PP analisado neste estudo.

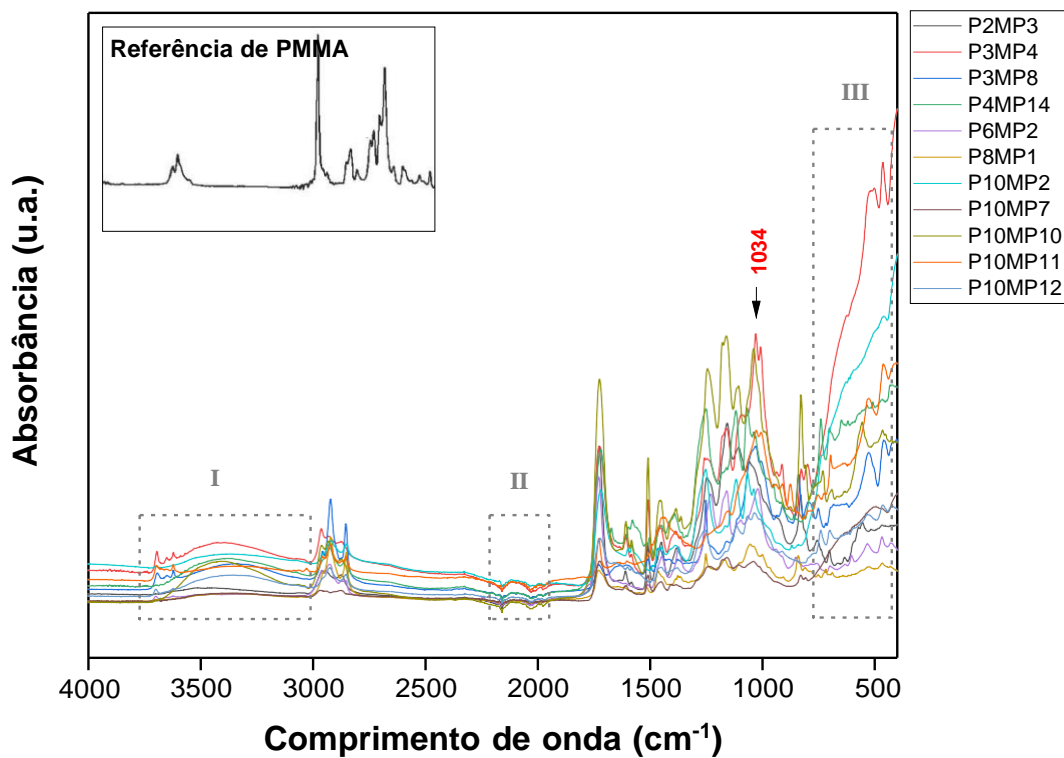


Fonte: Autor da tese.

Amostras de PE e PP apresentaram bandas próximas de 1725 a 1711 cm^{-1} , referindo-se à presença de grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$, em torno de 1700 cm^{-1}) provenientes da degradação polimérica por oxidação (CAI et al., 2018; KOMATSU, 2016; OLIANI, 2008), visto que esses polímeros não apresentam bandas características nesta faixa de absorção. O grupo carbonila é um dos indicadores do processo de degradação no polímero e pode ser formado na presença da água do mar, levando à oxidação e consequente aparecimento de trincas na superfície plástica (CAI et al., 2018; KOMATSU, 2016).

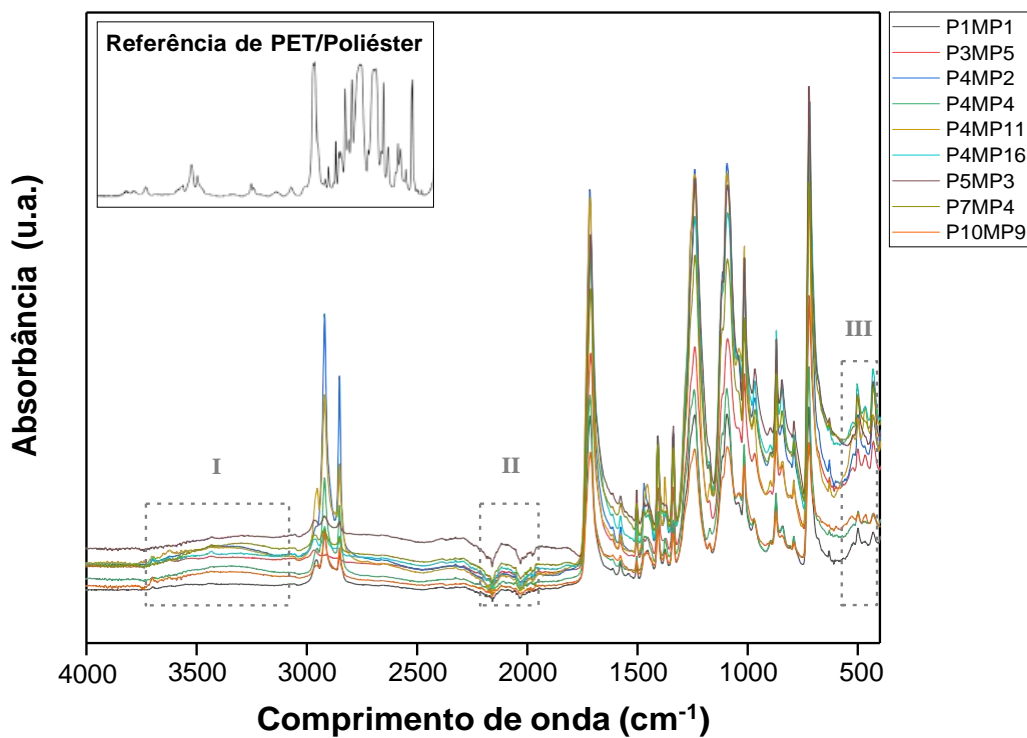
Os picos de absorbância referentes aos grupos hidroxilas e carbonilas aumentam conforme o tempo de exposição dos microplásticos à interferência da luz UV e presença de O_2 (CAI et al., 2018), se tornando um parâmetro para estimar o tempo de residência entre as amostras.

Figura 36. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PMMA; referência de PMMA utilizada de BI et al. (2006).



Fonte: Autor da tese.

Figura 37. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PET/Poliéster; referência de PET/Poliéster utilizada de BACH et al. (2009).



Fonte: Autor da tese.

Figura 38. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PVC; referência de PVC utilizada de Robertson (s.d).

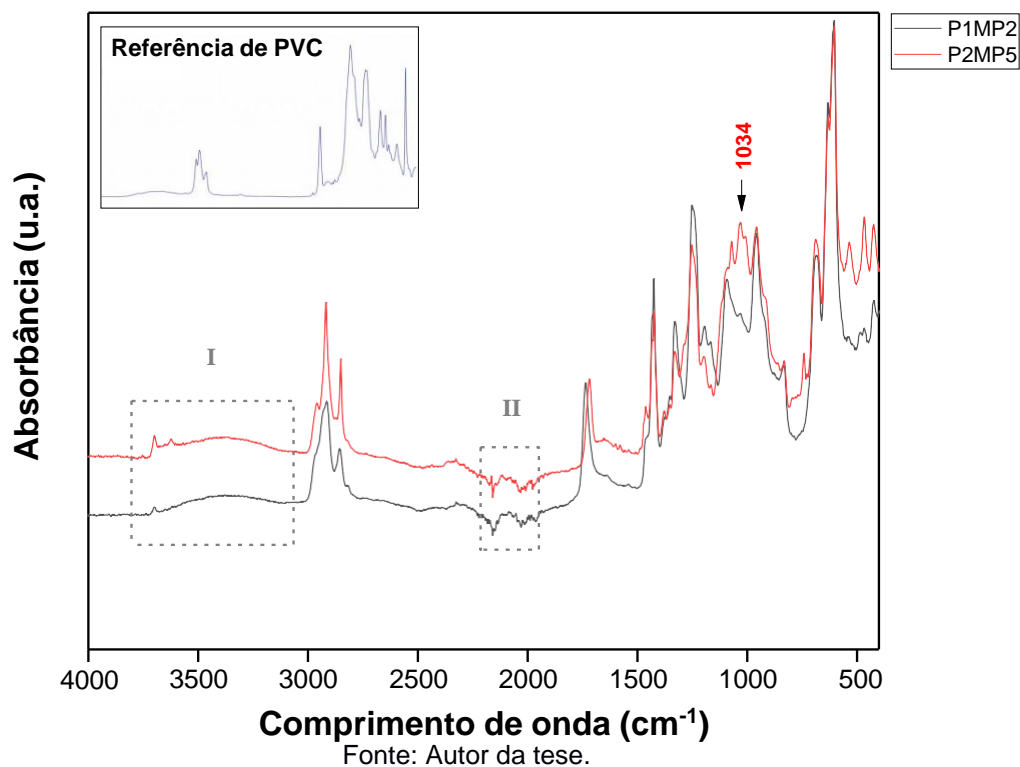


Figura 39. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PUR; referência de PUR utilizada de Rehman et al. (1997).

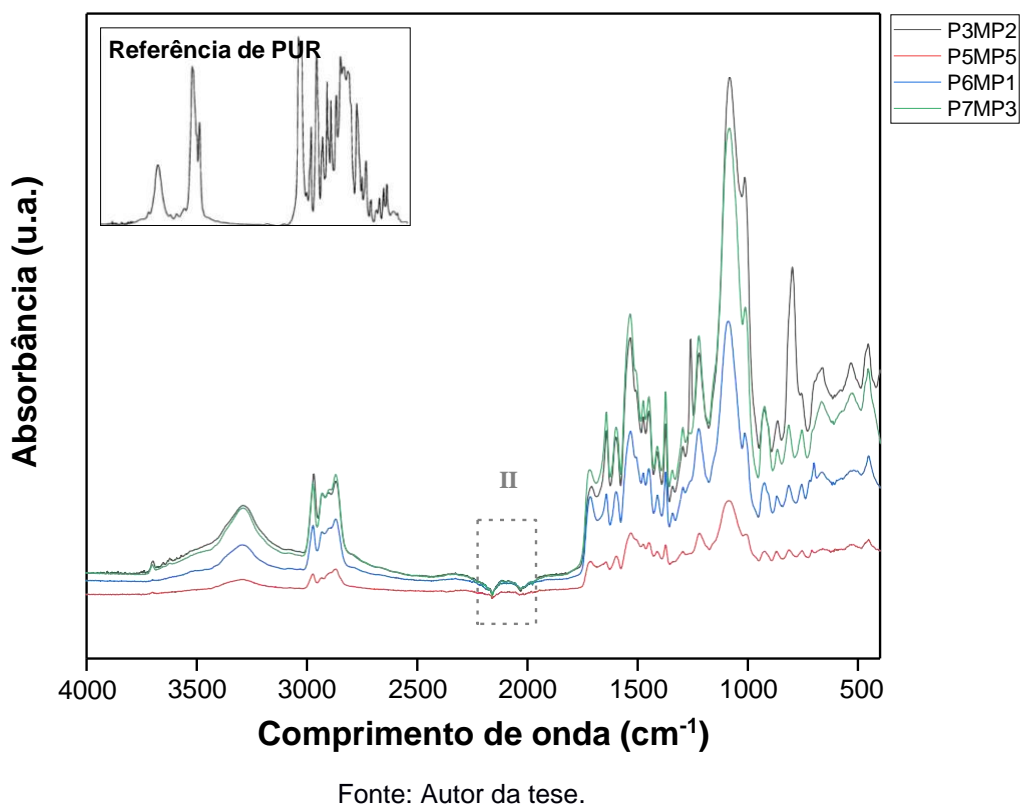
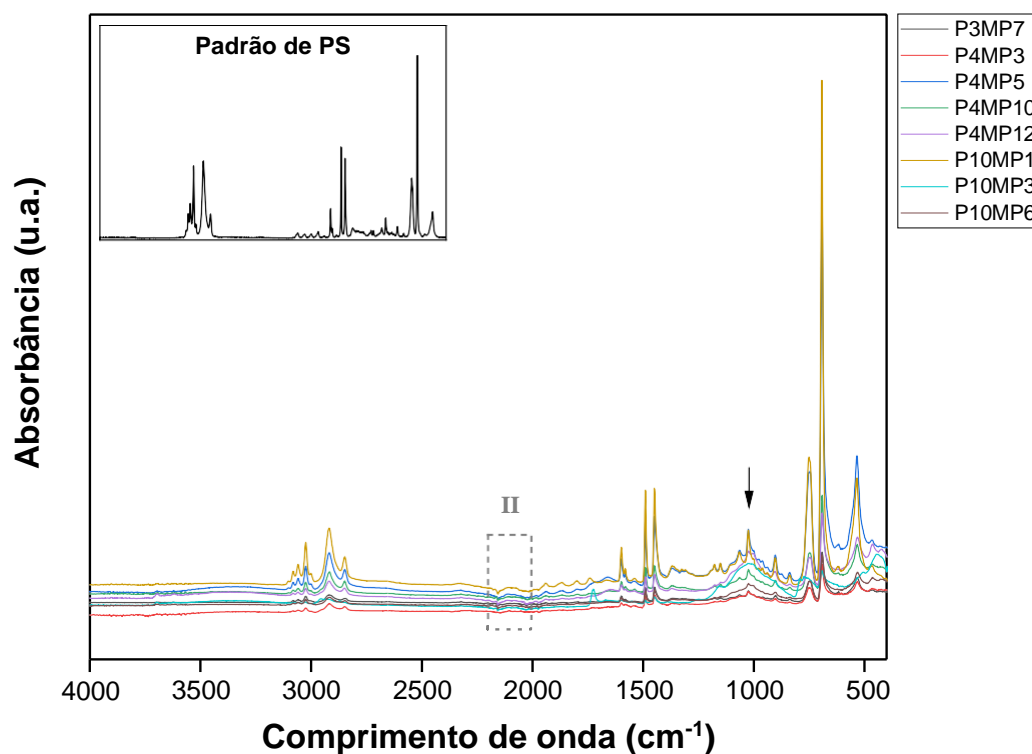


Figura 40. Espectros ATR-FTIR das amostras de microplásticos do tipo PS; padrão de PS utilizado deste estudo.



Fonte: Autor da tese.

As amostras de microplásticos dos tipos PE, PP, PVC e PMMA apresentaram picos (de intensidade média a forte) que não são característicos destes polímeros na faixa de absorção entre 1036 e 1030 cm^{-1} . Nas amostras do tipo PS houve aumento relativo do pico cuja absorção é de 1026 cm^{-1} , considerada banda característica deste polímero, o que é provável uma sobreposição com a banda 1030 cm^{-1} . Picos neste intervalo podem ser atribuídos à degradação ou aditivo (WALDMAN, 2021)¹⁰. Segundo a lista de bandas de absorção descrita por HUMMEL (2002), a banda em torno de 1030 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de pigmentos inorgânicos, como por exemplo, pirroles com dobramento no anel aromático como modo de vibração. Ou pode ser atribuída à presença de cloro (Cl), com estiramento nos anéis de Cl, provavelmente originário da água salobra ou do mar em que os microplásticos foram expostos. De acordo com ANTUNES (2021)¹¹, esses picos podem estar relacionados com a presença de matéria orgânica nas amostras de microplásticos analisados.

¹⁰ Comunicação pessoal, fornecida por WALDMAN, W.R., via *google meets*, 2021

¹¹ Comunicação pessoal, fornecida por ANTUNES, J.C., via *email*, 2021.

Ao comparar os espectros obtidos das amostras de microplásticos do Estudo 2 com as amostras de *pellets* do Estudo 1, é possível afirmar que os microplásticos do sedimento estuarino apresentaram condições mais avançadas de desgaste e oxidação em sua superfície plástica em relação aos *pellets* com base na formação de novos grupos funcionais verificados nos espectros ATR-FTIR.

Os resultados não corroboram com a literatura, pois as condições em que os microplásticos são expostos à luz UV e ao O₂ (atmosférico), no caso dos *pellets* encalhados na praia ou nas margens do mangue, favorecem maior rapidez nos processos de degradação polimérica. Enquanto microplásticos presentes nas águas superficiais ou coluna d'água são expostos às condições atenuadas pela salinidade e consequente diminuição da incidência da luz UV (pelos processos físicos de reflexão, difusão e deflexão), bem como, menor nível de O₂ (CAI et al., 2018).

É importante considerar que os *pellets* descartados no ambiente são expostos a diferentes matrizes e condições ambientais de forma alternada sob ações das marés alta e baixa. Ao encalharem nas margens do sedimento arenoso ou estuarino, os *pellets* estão sujeitos à luz UV e maior nível de O₂. Quando flutuam, podem estar sujeitos a essas mesmas condições (luz UV e O₂), porém em menor intensidade, tornando os processos de oxidação mais lentos.

Por outro lado, os sedimentos estuarinos são ambientes complexos e englobam diversas variáveis desde presença de compostos orgânicos naturais como ácidos húmicos e fúlvicos, compostos sulfurados como ácido sulfídrico, gradientes de salinidade, contaminantes químicos (metais e poluentes orgânicos persistentes), oscilações de temperatura, luz UV e O₂, dinâmica das marés, ação biológica, MO, pH e reações redox (ABESSA, 2021)¹².

Especialistas em técnicas espectroscópicas afirmam que não há necessidade em identificar todos os picos do espectro de uma determinada amostra para sua caracterização e identificação polimérica. Entretanto, os picos das amostras de microplásticos analisadas apresentaram, em sua maioria, diferenças (aumento ou redução) na sua intensidade e deslocamento de determinadas bandas características de polímeros, e até mesmo, desaparecimento de algumas delas. A

¹² Comunicação pessoal, fornecida por ABESSA, D.M.S., via *email*, 2021.

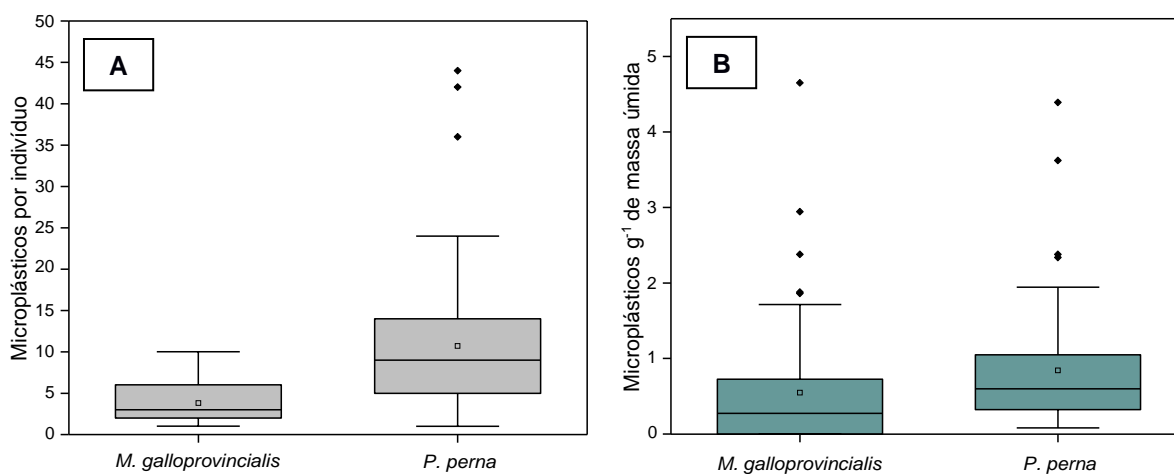
caracterização feita pelos principais picos ou aqueles de maior intensidade não é suficiente para a realização da identificação polimérica em microplásticos. Portanto, para que seja possível a identificação polimérica de microplásticos, a probabilidade de conseguir identificá-los aumenta conforme maior o número de picos identificados, mesmo aqueles de intensidade média a fraca. Esta “desconfiguração” dos principais picos torna a identificação polimérica mais dificultosa para os microplásticos. IOAKEIMIDIS et al. (2016) também verificaram redução significativa dos picos dos grupos funcionais, bem como, seu desaparecimento e formação de novos grupos funcionais não característicos de polímeros.

ESTUDO 3

6.3 Microplásticos em mexilhões

Um total de 760 partículas plásticas medindo $< 0,5$ mm de tamanho foram encontradas nos organismos *P. perna* e 153 partículas em *M. galloprovincialis*, considerando uma porção de ~ 1 kg de organismos disponíveis no mercado. Entre as duas espécies, houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na abundância de microplásticos por organismo e por massa úmida. Os resultados das abundâncias estão apresentados na Figura 41 e Tabela 11.

Figura 41. Abundância de microplásticos por indivíduo (A) e abundância de microplásticos por grama de massa úmida (B) encontradas para *M. galloprovincialis* e *P. perna*.



Fonte: Autor da tese.

Os processos de limpeza dos mexilhões após a retirada dos organismos do sistema de cultivo podem ser relevantes na quantidade de microplásticos encontrada nos organismos. Mexilhões da espécie *M. galloprovincialis* são submetidos ao processo de depuração antes de serem vendidos (FAOSTAT, 2021), enquanto para os mexilhões *P. perna* obtidos para este estudo, a depuração não foi adotada (conforme as informações fornecidas pelo produtor).

Estudos indicam que o processo de depuração reduz cerca de 12% a 46,79% da quantidade de microplásticos presente no interior dos organismos em cerca de 3 dias. O período de depuração resulta na remoção de todos ou da maioria dos microplásticos, dependendo da espécie, temperatura, quantidade e qualidade do alimento durante o cultivo (BIRNSTEL et al., 2019; VAN CAUWENBERGHE e JANSSEN, 2014).

Além do processo de depuração, o cozimento também reduz a quantidade de microplásticos presente nos mexilhões. Cerca de 14% a menos da quantidade de microplásticos encontradas antes do cozimento foi reportada nos tecidos de mexilhões (RENZI et al., 2018). Mexilhões pré-cozidos podem ser encontrados facilmente em muitos mercados, inclusive brasileiros, e em épocas de defeso dos organismos que ocorrem entre os meses de setembro e dezembro.

Os resultados da abundância de microplásticos encontrados neste estudo para os organismos *P. perna* exibiram maior variação e dispersão, além das discrepâncias em relação ao conjunto de dados, visto que na literatura também ocorre maior variação conforme o aumento da abundância de microplásticos encontrados nas amostras ambientais e biológicas (CHO et al., 2019). Quanto aos resultados de microplásticos por grama de massa úmida, ambos os organismos apresentaram valores discrepantes em relação à média dos dados.

Tabela 11. Média das abundâncias de microplásticos (itens) \pm desvio padrão (DP) por organismo (org) e por grama (g) de massa úmida, bem como, a abundância média de fibras/linhas e fragmentos e frequência relativa (%).

Espécie	Abundância média de microplásticos				Indiv. com MPs (%)
	Itens org ⁻¹ \pm DP	Itens g ⁻¹ \pm DP	Fibras/linhas org ⁻¹	Fragmentos org ⁻¹	
<i>M. galloprovincialis</i>	2,1 \pm 3,0	0,5 \pm 0,8	1,1 \pm 1,8	1,0 \pm 2,4	69,1
<i>P. perna</i>	10,7 \pm 8,5	0,8 \pm 0,8	4,3 \pm 4,3	6,4 \pm 5,2	100

Fonte: Autor da tese.

Os mexilhões da espécie *M. galloprovincialis* apresentaram variações de tamanho de 2,6 a 7,9 cm de comprimento e massa de 1,0 a 23,9 g (com casca) e de 0,43 a 12,3 g (sem casca). Mexilhões *P. perna* apresentaram parâmetros biométricos maiores, medindo de 6,2 a 10,8 cm de comprimento, com massa

variando entre 14,9 e 57,2 g (com casca) e entre 5,7 e 23,2 g (sem casca). Entretanto, a quantidade de microplásticos encontrada nos organismos de ambas as espécies não apresentou correlação estatisticamente significativa com a massa úmida dos organismos analisados (ver APÊNDICE 5). Os dados relativos dos parâmetros biométricos de cada organismo analisado estão descritos no APÊNDICE 4.

O estado fisiológico dos organismos utilizados foi considerado aceitável de acordo com o fator de condição ($K_n = 1,03 \pm 0,23$) calculado pelo coeficiente de regressão determinado para ambas as espécies, conforme descrição dos dados no APÊNDICE 4.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, houve presença generalizada de microplásticos nos organismos *P. perna*, mostrando frequência relativa de 100%, enquanto quase 70% dos organismos de *M. galloprovincialis* apresentaram ocorrência de microplásticos.

Fibras/linhas e fragmentos foram encontrados em *M. galloprovincialis* em quantidades semelhantes. Mexilhões *P. perna* apresentaram quantidades relativamente maiores de fibras/linhas do que fragmentos. Linhas e fibras têm sido os tipos de microplásticos mais encontrados nestes organismos, tanto em mexilhões silvestres quanto mexilhões cultivados em maricultura localizados mais próximos às áreas urbanizadas (QU et al., 2018; BRATE et al., 2018; FANG et al., 2019).

O tamanho e a forma dos microplásticos afetam nos processos biológicos de rejeição, ingestão e eliminação realizados pelos organismos. Partículas com tamanho $< 500 \mu\text{m}$, também encontrado nas amostras do presente estudo, permanecem retidas por mais tempo no interior do organismo de bivalves. Assim como, fibras plásticas mais curtas também permanecem por mais tempo retidas em comparação às fibras mais longas em mexilhões (WARD et al., 2019).

No estudo de PEQUENO et al., (2021), organismos da espécie *M. galloprovincialis* silvestres coletados na costa portuguesa apresentaram menor abundância de microplásticos ($0,45 \pm 0,67 \text{ MPs/indivíduo}$ e $0,18 \pm 0,31 \text{ MPs g}^{-1}$) em relação a este estudo. Além disso, apresentaram maior abundância de fibras em relação aos fragmentos, enquanto neste estudo, as abundâncias de linhas/fibras e fragmentos foram semelhantes. Alguns estudos têm reportado diferença na abundância de microplásticos entre organismos silvestres e cultivados, enquanto

outros estudos não reportaram essa diferença (MATHALON e HILL, 2014; RENZI et al., 2018).

Na Tabela 12, estão apresentadas as abundâncias de microplásticos encontradas em mexilhões de espécies de importância comercial cultivados em diversos países. Cada estudo aplicou métodos de digestão, separação e análise diferentes e reportaram em itens de partículas plásticas por organismo e por grama de massa úmida.

Tabela 12. Abundâncias de microplásticos encontradas em mexilhões cultivados em diversos países; n.a.: não analisado.

Espécie	País	Abundância de microplásticos		Referência
		Itens g ⁻¹	Itens org ⁻¹	
<i>M. edulis</i>	Coreia do Sul	0,12 ± 0,11	0,68 ± 0,64	CHO et al. (2019)
<i>M. galloprovincialis</i>	China	2,4	n.a.	LI et al. (2015)
<i>M. edulis</i>	Alemanha	0,36	n.a.	VAN CAUWENBERGHE e JANSSEN (2014)
<i>M. edulis</i>	Bélgica	0,35	n.a.	DE WITTE et al. (2014)
<i>M. galloprovincialis</i>	Espanha	0,04 ± 0,09	n.a.	VANDERMEERSCH et al. (2015)
<i>M. galloprovincialis</i>	Itália	4,4 a 11,4	3 a 12,4	RENZI et al. (2018)
<i>M. edulis</i>	Reino Unido	0,9	n.a.	LI et al. (2018)
<i>M. edulis</i>	Canadá	7,42	178	MATHALON e HILL (2014)
<i>P. perna</i>	Brasil	4,12	25,9	BIRNSTIEL et al. (2019)
<i>M. galloprovincialis</i>	Portugal	0,5	2,1	Presente estudo
<i>P. perna</i>	Brasil	0,8	10,7	

Fonte: Autor da tese.

As maiores abundâncias de microplásticos foram encontradas em mexilhões cultivados nas regiões do Canadá, Itália e Brasil. No estudo de BIRNSTIEL et al. (2019), estudaram o percentual de remoção de microplásticos em organismos submetidos ao processo de depuração em fazenda de maricultura localizada na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, cuja região apresenta elevados níveis de

microplásticos em sedimentos de praia em comparação a outros estudos internacionais (OLIVATTO et al., 2019).

Microplásticos e detritos plásticos têm sido reportados em várias praias da Ilha de Florianópolis, sendo em uma delas próxima à praia do Campeche, onde está localizada a fazenda de mitilicultura em que os organismos deste estudo foram obtidos. Foram destacadas como principais fontes de origem destes microplásticos e detritos plásticos, as atividades portuárias e turísticas existentes na região. MACHADO e FILMANN (2010) e ANDRADES et al. (2020) também encontraram resíduos plásticos na Ilha do Arvoredo e em algumas praias de Santa Catarina, respectivamente. As principais fontes são predominantemente marinhas, oriundas de atividades pesqueiras e embarcações turísticas (MACHADO e FILMANN, 2010). Um estudo realizado por BROCARD et al. (2020) encontrou microplásticos em ostras *Crassostrea gigas* (de 2 a 4 itens por organismo) provenientes de maricultura localizada no norte de Florianópolis.

Embora a localização da fazenda de mitilicultura de *M. galloprovincialis* não tenha sido obtida, é importante considerar os estudos realizados nas regiões próximas do norte da Espanha e Portugal. Na Costa da Galícia, microplásticos têm sido encontrados em amostras estomacais de mamíferos marinhos *Delphinus delphis* (HERNANDEZ-GONZALEZ et al., 2018). Assim como em águas superficiais e sedimentos da região Rías de Vigo, Rías Baixas e Rio Minho, na Espanha, apresentaram elevados níveis de microplásticos sendo provenientes de estaleiros e descargas industriais e de rios (CARRETERO et al., 2021; HERNANDEZ-GONZALEZ et al., 2020). Na costa portuguesa, diversos estudos têm encontrado microplásticos em organismos aquáticos, bem como, em sedimentos de praia e águas superficiais, cujas principais fontes são provenientes de atividades portuárias e pesqueiras (ANTUNES et al. 2018; FRIAS et al., 2016; PEQUENO et al., 2021).

É importante considerar que os moluscos são um dos principais alimentos e rotas de entrada de microplásticos para o corpo humano (NOR et al., 2021) e possuem capacidade de acumular 1% dos microplásticos presentes na coluna d'água em suas glândulas e intestino (WARD et al., 2019), percentual considerado relativamente baixo para um organismo filtrador. Entretanto, ao estimar a quantidade de microplásticos ingeridos por pessoa em uma dieta de moluscos por um ano (itens/pessoa/ano) (ANEXO 1), em que são utilizados os resultados obtidos neste estudo (0,8 itens g^{-1} para *P. perna* e 0,5 itens g^{-1} para *M. galloprovincialis*),

obtém-se valores de 128 itens/pessoa/ano no consumo de mexilhões da espécie *P. perna* e 1.990 itens/pessoa/ano no consumo de mexilhões *M. galloprovincialis*. Países europeus possuem valores de consumo de moluscos mais elevados (FAOSTAT, 2021) e consomem cerca de 11.000 microplásticos por ano (VAN CAUWEMBERGHE e JANSSEN, 2014).

O consumo de microplásticos pela dieta de frutos do mar representa um risco à saúde humana. provocando impactos Microplásticos consumidos na dieta de frutos do mar são considerados contaminantes de alimentos e vetores de compostos químicos associados, como POP e metais, representando uma rota de contaminação adicional e emergente para os seres humanos (RENZI et al., 2018).

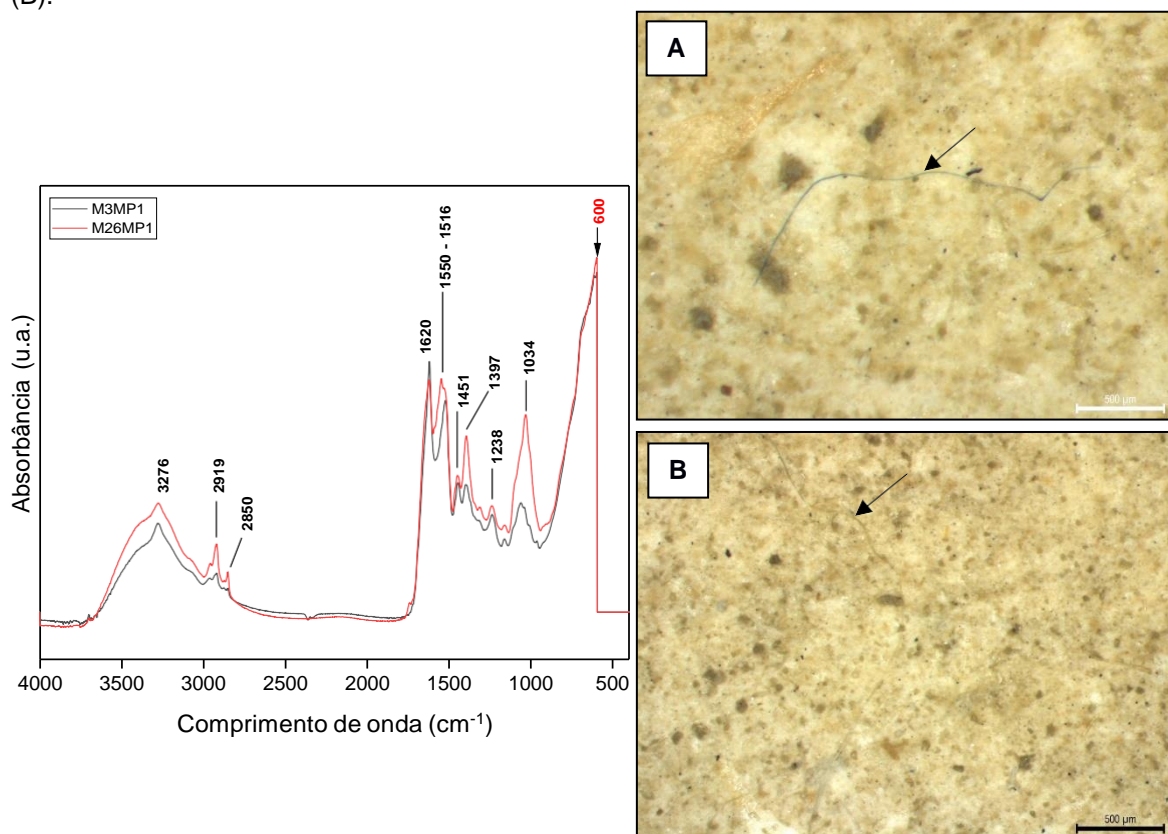
6.3.1 Tipo polimérico dos microplásticos

Os resultados das análises de micro-FTIR dos microplásticos extraídos dos mexilhões da espécie *P. perna* estão representados nos espectros plotados em gráficos (comprimento de onda x absorbância) nas Figuras 42, 43 e 44 com a descrição das bandas de absorção, modos de vibração, grupos funcionais e tipos poliméricos identificados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Dos 71 organismos analisados, 11 foram separados para análises. Em cada organismo foram analisadas de 8 a 14 partículas, totalizando 91 partículas analisadas por micro-FTIR. As amostras de mexilhão (M) foram catalogadas e identificadas conforme microplásticos separados e encontrados (MP1), conforme exemplo: M1MP1.

Quanto aos mexilhões da espécie *M. galloprovincialis*, os resultados da identificação polimérica (provenientes das análises realizadas no MARE FCT/NOVA) das amostras de microplásticos apresentaram os seguintes tipos poliméricos: PE, PP e PET, como verificado nos espectros no ANEXO 2.

Figura 42. Espectros micro-FTIR e representação fotográfica das amostras M3MP1 (A) e M26MP1 (B).



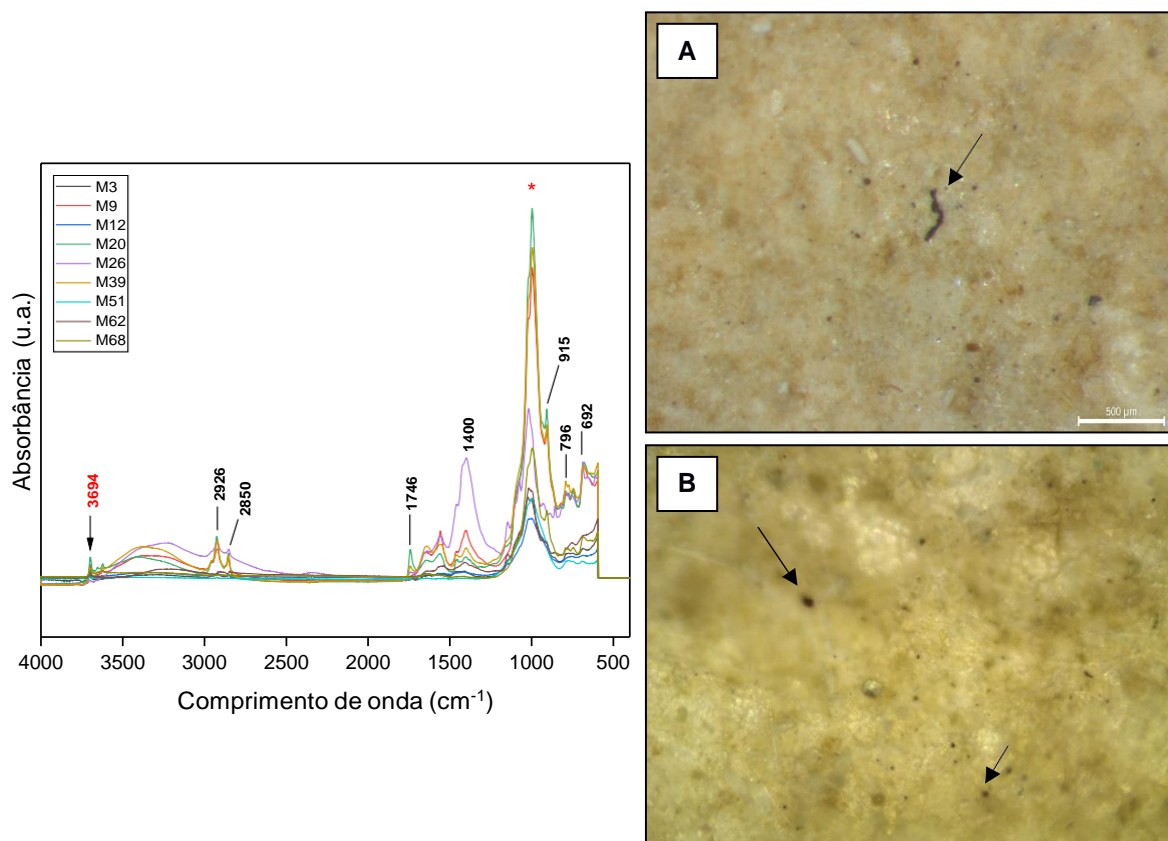
Fonte: Autor da tese.

Tabela 13. Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico referentes às amostras M3MP1 e M26MP1 identificados conforme JUNG et al. (2018), HUMMEL (2002) e NDESENDO et al. (2015).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
3276	Estiramento (N-H)	Amidas	
2919 2850	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1620	Estiramento (C=O)	Carbonilas	
1550 – 1516	Dobramento (N-H); Estiramento (C-N)	Amidas	Poliamidas / Nylons
1451 1397	Dobramento (C-H)	Metilenos e metilas	
1238	Dobramento (N-H); Estiramento (C-N)	Amidas	
1034	Dobramento (C-H)	Não identificado	

Fonte: Autor da tese.

Figura 43. Espectros micro-FTIR das amostras M3, M9, M12, M20, M26, M39, M51, M62 e M68. As fotos se referem às amostras M3MP2 (A) e M20MP1 (B). * = grupo funcional não característico de polímero.



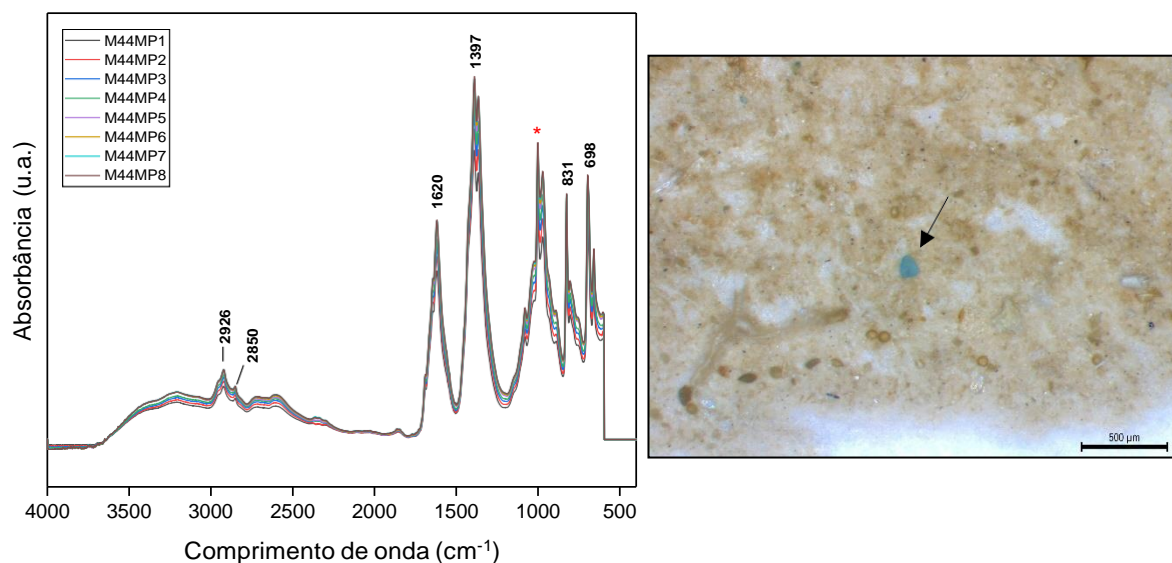
Fonte: Autor da tese.

Tabela 14. Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico referentes às amostras M3, M9, M12, M20, M26, M39, M51, M62 e M68 identificados conforme JUNG et al. (2018) e HUMMEL (2002).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2926 2850	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1746	Estiramento (C=O)	Carbonilas	
1400	Dobramento (C-H)	Metilenos	Não identificado
915	Dobramento e balanço (C-H)	Vinilas	
796 692	Dobramento (C-H)	Compostos aromáticos	

Fonte: Autor da tese.

Figura 44. Espectros micro-FTIR das amostras M44MP1, M44MP2, M44MP3, M44MP4, M44MP5, M44MP6, M44MP7 e M44MP8. A foto se refere à amostra M44MP1. * = grupo funcional não característico de polímero.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 15. Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico referentes às amostras M44MP1, M44MP2, M44MP3, M44MP4, M44MP5, M44MP6, M44MP7 e M44MP8 identificados conforme JUNG et al. (2018) e HUMMEL (2002).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2926 2850	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1620	Estiramento (C=O)	Carbonilas	
1397	Dobramento (C-H)	Metilas	Não identificado
831 698	Dobramento (C-H)	Compostos aromáticos	

Fonte: Autor da tese.

Conforme os resultados obtidos, as amostras M3MP1 e M26MP1 (Figura 42) foram identificadas como Poliamidas/Nylons conforme a identificação das bandas características listadas na Tabela 13. As fotos evidenciam microplásticos do tipo linha azul (Figura 42A) e transparente (Figura 42B), ambas muito comumente encontradas nos organismos analisados.

Do total das amostras analisadas ($n = 91$), 81 amostras foram caracterizadas em um determinado tipo polimérico o qual não foi possível ser identificado, conforme verificado nos espectros da Figura 43 e bandas de absorção listadas na Tabela 14. Cada espectro representa de 8 a 14 partículas analisadas e que, de acordo com as bandas caracterizadas, apresentaram picos que podem ser atribuídos ao polímero PVC (1746 e 915 cm^{-1}). Por outro lado, os espectros apresentaram picos característicos de compostos aromáticos (796 e 692 cm^{-1}), podendo ser atribuído ao polímero PS.

As fotos da Figura 43 (A e B) remetem a uma visível fragmentação dos microplásticos na cor escura, evidenciando uma contaminação generalizada dos organismos analisados e podendo ser provenientes de uma fonte em comum.

Com relação à Figura 44, as amostras M44MP1, M44MP2, M44MP3, M44MP4, M44MP5, M44MP6, M44MP7 e M44MP8 também não puderam ser identificadas. Os espectros apresentaram picos de intensidade forte referentes à carbonilas (1620 cm^{-1}) e compostos aromáticos (831 e 698 cm^{-1}).

Os picos próximos à faixa de absorção $1030\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ verificados nos espectros das Figuras 42, 43 e 44, bem como nos espectros das amostras M14MP1, M26MP1, M49MP3 dos organismos *M. galloprovincialis* (ANEXO 2), podem ser atribuídos à degradação ou aditivo (WALDMAN, 2021)¹³, ou presença de matéria orgânica (ANTUNES, 2021)¹⁴ ou ainda pigmentos inorgânicos e Cl proveniente da água do mar (HUMMEL, 2002).

As amostras de microplásticos analisadas em ambas as espécies de mexilhões, apresentaram de forma geral, presença de umidade conforme os picos característicos do grupo funcional hidroxilas (O – H) identificados nos picos em torno de 3694 cm^{-1} , entre 3500 e 3000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} (JUNG et al., 2018).

¹³ Comunicação pessoal, fornecida por WALDMAN, W.R., via *google meets*, 2021.

¹⁴ Comunicação pessoal, fornecida por ANTUNES, J.C., via *email*, 2021.

De acordo com os polímeros identificados, é importante considerar as fontes de resíduos plásticos existentes na prática da mitilicultura e no manuseio dos materiais e equipamentos, os quais são, geralmente, de plásticos. Os equipamentos mais utilizados são as boias e os cabos, ambos são continuamente expostos ao intemperismo, assim como luz UV e salinidade. Segundo SUPPLY (2017), há mitiliculturas realizadas de forma artesanal que reutilizam materiais plásticos e de qualidade inferior, enquanto as mitiliculturas realizadas em sistemas contínuos utilizam materiais plásticos de qualidade superior e mais resistentes às intempéries.

As boias são utilizadas para sustentação das linhas de cultivo enquanto os cabos servem de diferentes funções, desde cabos de cultivo (onde fixam os organismos) até cabos de ancoragem e cabos para *longline* (diversas cordas suspensas a partir de uma linha mestra). No caso do cultivo artesanal, são utilizados galões que, anteriormente acondicionavam produtos tóxicos, os quais não possuem proteção contra raios UV e apresentam espessura fina (2 mm). Estes galões podem ser eventualmente azuis, pretos ou translúcidos. As boias específicas para esta finalidade são do tipo PEAD com camadas espessas e resistentes para duração de 20 anos.

Quanto aos cabos, existem diversos tipos poliméricos empregados para confecção e usados nos sistemas de cultivo de mexilhões. Cabos não indicados para esta finalidade, como por exemplo, de Poliamida e PET, possuem baixa resistência à abrasão e à luz UV. Cabos de aço e revestidos por PP podem ser utilizados em áreas abrigadas de ventos, porém, possuem pouca durabilidade. Os cabos mais empregados e que atendem as especificações técnicas e resistência são dos tipos PE e éter de polifenileno (PPE) (SUPPLY, 2017).

No entanto, há grande possibilidade de os polímeros identificados neste estudo poderem ser provenientes das atividades de mitilicultura, além das atividades pesqueiras, portuárias e fontes difusas identificadas por outros estudos que se fazem presentes nas proximidades dos cultivos dos mexilhões no Brasil e Portugal.

CAPÍTULO 7

Conclusões

O presente trabalho realizou análises quanto à presença, distribuição e caracterização de microplásticos com dimensões entre 0,25 e 5 mm de tamanho em amostras de ambientes marinhos e estuarinos. Identificou metais e elementos traço nos *pellets*, bem como, quantificou e caracterizou microplásticos em sedimentos de fundo e em mexilhões, os quais podem ser transferidos ao longo da cadeia alimentar aquática e estar presentes na nossa dieta alimentar.

As amostras de *pellets*, provenientes da praia de Boraceia e do mangue Jd. São Manoel, apresentaram alguns metais tóxicos e os seguintes elementos traço associados, a saber: As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, La, Mn, Na, Sb, Sc e Zn. As amostras provenientes da praia de Boraceia apresentaram maiores concentrações dos contaminantes (6,3 a 2.537 ng g⁻¹ e 1,2 a 682,5 µg g⁻¹) em comparação aos *pellets* de mangue (2,2 a 2.132 ng g⁻¹ e 0,5 a 339,5 µg g⁻¹) altamente impactado para elementos determinados, sendo provável consequência do maior trajeto percorrido desde as fontes de descarte de *pellets* nas proximidades das atividades portuárias, no interior do SESS até sua deposição.

O método de quantificação, separação e caracterização de microplásticos apresentado neste estudo, permitiu explorar diversos resultados a partir de uma matriz sedimentar: abundância total de microplásticos em cada local estudado, distribuição de microplásticos em diversas frações sedimentares e proporções de tipos de microplásticos.

Além da eficiência, o método dispensa o uso de substâncias químicas e agiliza o tempo de preparo e análise das amostras, o que o torna mais atraente do ponto de vista econômico e sustentável. Ideal para órgãos ambientais governamentais e institutos de pesquisas que requerem praticidade e repetições, que podem vir a utilizar este método para inserir nos programas de avaliação e monitoramento ambiental.

Com relação à abundância de microplásticos nas amostras de sedimento do SESS, esta variou de 6.150 a 93.050 unidades de microplásticos kg⁻¹ entre os

pontos estudados e foi considerada inversamente proporcional aos tamanhos das malhas granulométricas, ou seja, quanto menor a fração do sedimento, maior foi a abundância de microplásticos. A abundância foi maior nos locais com presença de favelas de palafitas, evidenciando ser as prováveis fontes de microplásticos como consequência do descarte de resíduos plásticos nestas regiões.

Entre as espécies de mexilhão analisadas, *M. galloprovincialis* e *P. perna*, ambas apresentaram frequência relativa de 69,1% e 100%, respectivamente. Organismos da espécie *P. perna* apresentaram maior abundância de microplásticos ($10,7 \pm 8,5$ itens org^{-1}) em comparação aos organismos da espécie *M. galloprovincialis* ($2,1 \pm 2,3$ itens org^{-1}). A ingestão destes organismos equivale a quantidades de 153 e 760 microplásticos em uma porção para consumo (~1 kg) obtida em redes de supermercados, para *P. perna* e *M. galloprovincialis*, respectivamente.

A presença de microplásticos em mexilhões de importância comercial foi confirmada e identificada. No entanto, a presença destas partículas plásticas provavelmente pode ocorrer em outros tipos de frutos do mar podendo ser uma fonte de ingestão de microplásticos para humanos.

Nos três estudos realizados, a proporção entre fragmentos e linhas/fibras foi semelhante e o tipo polimérico polietileno foi predominante nas amostras de microplásticos analisadas (*pellets* e sedimentos estuarinos), sendo verificada presença de desgaste e oxidação na superfície plástica da maioria dos microplásticos. Outros tipos poliméricos como polimetilmetacrilato, poliestireno, polipropileno, poliéster, polietileno tereftalato, poliuretano, policloreto de vinila, blenda de acrilonitrila butadieno estireno e policarbonato, borracha de etileno-propileno-dieno e dialil ftalato foram encontrados nas amostras de sedimento estuarino. Enquanto nos mexilhões foram encontrados polietileno, polipropileno, polietileno tereftalato e poliamidas/nylons em tamanhos < 500 μm .

O presente estudo verificou ocorrência generalizada de microplásticos provenientes de fontes difusas nas amostras ambientais e biológicas analisadas, apresentando potenciais riscos e impactos ao ambiente e à saúde humana. Além disso, dados inéditos sobre composição, características e distribuição de microplásticos foram apresentados neste trabalho, podendo ser utilizados para futuros projetos e programas de avaliação e monitoramento ambiental e segurança alimentar.

CAPÍTULO 8

Referências bibliográficas

ABESSA, D.M.S.; CARR, R.S.; SOUSA, E.C.P.M.; RACHID, B.R.F.; ZARONI, L.P.; PINTO, Y.A.; GASPARRO, M.R.; BÍCEGO, M.C.; HORTELLANI, M.R.; SARKIS, J.E.S. MUNIZ, P. ***Integrative ecotoxicological assessment of a complex tropical estuarine system***. In: HOFFER (ed.), *Marine Pollution: New Research*, Nova Science Publishers Inc., New York, p. 125-159, 2008.

ABESSA, D.M.S. ***Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil***. 2002. Tese (Doutorado em Ciências – Área Biológicas) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. ***Indústria brasileira de transformação de material plástico – Perfil 2019***.

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. ***Indústria brasileira de transformação de material plástico – Perfil 2015***.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. ***Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – 2020***, p. 52.

ACCUSTANDARD – ***Plastic additive standards guide*** – Polymer additive reference standards, 2013.

AGÊNCIA FAPESP. ***Identificada pela primeira vez a presença de microplásticos ambientais no pulmão humano***. Disponível em: <<https://agencia.fapesp.br/identificada-pela-primeira-vez-a-presenca-de-microplasticos-ambientais-no-pulmao-humano/36197/>> Visualizado: 26 junho 2021.

ANDRADES, R.; PEGADO, T.; GODOY, B. et al., Anthropogenic litter on Brazilian beaches: Baseline, trends and recommendations for future approaches. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 151, 2020.

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

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

ANTUNES, J.; FRIAS, J.; SOBRAL, P. Microplastics on the Portuguese coast. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 131, p. 294-302, 2018.

ANTUNES, J.C.; FRIAS, J.C.L.; MICAEL, A.C.; SOBRAL, P. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. ***Estuarine, Coastal and Shelf Science***, v. 130, p. 62-69, 2013.

ARTHAM, T.; SUDHAKAR, M.; VENKATESAN, R. et al. Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water. ***International Biodeterioration and Biodegradation***, v. 63, p. 884-890, 2009.

ASHTON, K.; HOLMES, L.; TURNER, A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 60, p. 2050-2055, 2010.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard practice for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis***. E 1252 – 98. Reapproved 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard practice for rubber chemicals – Determination of infrared absorption characteristics***. D 2702 – 94. Reapproved 1998.

ATSDR – Agency for toxic substances and disease registry. ***Public health statement – Benzene*** – Division of Toxicology and Environmental Medicine, Atlanta, GA, 2007.

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

AVIO, C.G.; GORBI, S.; MILAN, M.; BENEDETTI, M.; FATTORINI, D.; D'ERRICO, G.; PAULETTO, M.; BARGELLONI, L.; REGOLI, F. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. ***Environmental Pollution***, v. 198, p. 211-222, 2015.

BACH, C.; DAUCHY, X.; ETIENNE, S. Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water. ***IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing***, v. 5(1), 5 p., 2009.

BAKIR, A.; ROWLAND, S.J.; THOMPSON, R.C. Transport of persistent pollutants by microplastics in estuarine conditions. ***Estuarine, Coastal and Shelf Science***, v. 140, p. 14-21, 2014.

BALTHAZAR-SILVA, D.; TURRA, A.; MOREIRA, F.T.; CAMARGO, R.M.; OLIVEIRA, A.L.; BARBOSA, L.; GORMAN, D. Rainfall and tidal cycle regulate seasonal inputs of microplastic pellets to sand beaches. ***Frontiers in Environmental Science***, v. 8(123), p. 1-8, 2020.

BARROS, L.C.; VALENÇA, L.M.M. Distribuição e aspectos texturais dos sedimentos superficiais da plataforma continental interna entre a desembocadura do Canal de Santa Cruz e do Rio Timbó, Norte do estado de Pernambuco. ***II***

Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa, 2012.

BEJGARN, S.; MACLEOD, M.; BOGDAL, C.; BREITHOLTZ, M. Toxicity of leachate from weathering plastics: an exploratory screening study with *Nitocra spinipes*. **Chemosphere**, v. 132, p. 114-119, 2015.

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A. Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition. **European Polymer Journal**, v. 33(7), p. 1135-1142, 1997.

BELZ, C.E.; SIMONE, L.R.L.; JÚNIOR, N.S.; GERNET, M.V.; BIRCKHOLZ, C.J. First record of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* (Bivalvia, Mytilidae) in Brazil. **Papéis avulsos de Zoologia – Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo**, v. 60, 2020.

BESEN, G. R. **Coleta seletiva com inclusão de catadores: construção participativa de indicadores e índices de sustentabilidade**. São Paulo, 2011. 275 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BESSA, F.; FRIAS, J.; KOGEL, T.; LUSHER, A. **Harmonized protocol for monitoring microplastics in biota**. JPI-Oceans BASEMAN Project, 2019.

BI, H.; MENG, S.; LI, Y.; GUO, K.; CHEN, Y.; KONG, J.; YANG, P.; ZHONG, W.; LIU, B. Deposition of PEG onto PMMA microchannel surface to minimize nonspecific adsorption. **The Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 769-775, 2006.

BIRNSTIEL, S.; SOARES-GOMES, A.; GAMA, B.A.P. Depuration reduces microplastic content in wild and farmed mussels. **Marine Pollution Bulletin**, v. 140, p. 241-247, 2019.

BOUCHER, J.; FRIOT, D. **Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources**. International Union for Conservation of Nature, Gland, Switzerland, 2017.

BRATE, I.L.N.; HURLEY, R.; IVERSEN, K.; BEYER, J.; THOMAS, K.V.; STEINDAL, C.C.; GREEN, N.W.; OLSEN, M.; LUSHER, A. *Mytilus* spp. as sentinels for monitoring microplastics pollution in Norwegian coastal waters: A qualitative and quantitative study. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 383-393, 2018.

BRENNECHE, D.; DUARTE, B.; PAIVA, F. et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 178, p. 189-195, 2016.

BROCARD, G.; SALDAÑA-SERRANO, M.; NOGUEIRA, D.; VIEIRA, K.; BAINY, A. Occurrence of microplastics in Pacific oysters from aquaculture areas in Santa Catarina Island, Brazil: Preliminary results, 2020. Disponível em: <https://micro2020.sciencesconf.org/334366/document> Acesso em: Jan 2021.

BROWNE, M.A.; NIVEN, S.J.; GALLOWAY, T.S.; ROWLAND, S.J.; THOMPSON, R.C. Microplastics moves pollutants and additives to Worms, reducing functions linked to health and biodiversity. **Current Biology**, v. 23, p. 2388-2392, 2013.

BROWNE, M.A.; CRUMP, P.; NIVEN, S.J.; TEUTEN, E.; TONKIN, A.; GALLOWAY, T.S.; THOMPSON, R.C. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 9175-9179, 2011.

BROWNE, M.A.; DISSANAYAKE, A.; GALLOWAY, T.S.; LOWE, D.M.; THOMPSON, R.C. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L). **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 5026–5031, 2008.

BURUAEM, L.M.; CASTRO, I.B.; HORTELLANI, M.A.; TANIGUCHI, S.; FILMAN, G.; SASAKI, S.T.; PETTI, M.A.V.; SARKIS, J.E.S.; BÍCEGO, M.A.; MARANHO, L.A.; DAVANSO, M.B.; NONATO, E.F.; CESAR, A.; COSTA-LOTUFO, L.; ABESSA, D.M.S. Integrated quality assessment of sediments from Harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 179-189, 2013.

BURUAEM, L.M.; HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; COSTA-LOTUFO, L.V.; ABESSA, D.M.S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 479-488, 2012.

CAI, L.; WANG, J.; PENG, J.; WU, Z.; TAN, X. Observation of the degradation three types of plastics pellets exposed to UV irradiation in three different environments. **Science of the Total Environment**. V. 628-629, p. 740-747, 2018.

CARRETERO, O.; GAGO, J.; VIÑAS, L. From the coast to the shelf: Microplastics in Rías Baixas and Miño River shelf sediments (NW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 162, 2021.

CASTRO, P. **Biologia Marinha**. 8ª ed. Porto Alegre, 2012.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas costeiras do Estado de São Paulo – 2018**. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 2019.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas superficiais do Estado de São Paulo. Parte 2 – Águas salinas e salobras 2015**. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 2016.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Apêndice O – Perfis sedimentares**. Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo, 2013. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%AAndice-O-Perfis-Sedimentares.pdf>> Acesso em: Ago de 2021.

CHRISAFIS, K.; PAVLIDOU, E.; VOUVOUDI, E.; BIKIARIS, D. Decomposition kinetic and mechanism of syndiotactic polystyrene nanocomposites with MWCNTs and nanodiamonds studied by TGA and Py-GC/MS. *Thermochimica Acta*, v. 583, p. 15-24, 2014.

CHUBARENKO, I.; BAGAEV, A.; ZOBKOV, M.; ESIUKOVA, E. On some physical and dynamical properties of microplastics particles in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 108, p. 105-112, 2016.

CLAESSENS, M.; DE MEESTER, S.; VAN LANDUYT, L.; DE CLERK, K.; JANSSEN, C.R. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, p. 2199-2204, 2011.

CODESAVI – Companhia de Desenvolvimento de São Vicente. Projetos e Obras – Parque Ambiental Sambaiatuba, s.d. Disponível em: <http://www.codesavi.com.br/proj_view.php?id=17> Acesso em: 21 fev. 2020.

COLE, G.; SHERRINGTON, C. *Study to quantify pellet emissions in the UK* – Report to Frida. Bristol, United Kingdom, 45 p., 2016.

COLTRO, L.; PITTA, J.B.; MADALENO, E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, v. 32, p. 272-278, 2013.

CONTE, T. *Dinâmica sedimentar e resiliência às marés meteorológicas em ambientes costeiros da Baixada Santista: Abordagem numérica*. 2016. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Oceanografia Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

COTTA, J.A.O. *Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)*. 2003. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CÓZAR, A.; ECHEVARRÍA, F.; GONZÁLEZ-GORDILLO, I.; IRIGOIEN, X.; ÚBDEDA, B.; HERNÁNDEZ-LEON, S.; PALMA, A.T.; NAVARRO, S.; GARCÍA-DE-LOMAS, J.; RUIZ, A.; FERNÁNDEZ-DE-PUELLES, M.L.; DUARTE, C.M. Plastic debris in the open ocean. *PNAS*, v. 111, 2014.

DE-LA-TORRE, G.E. Microplastics: Na emerging threat to food security and human health. *Journal of Food Science and Technology*, v. 57(5), p. 1601-1608, 2020.

DERRAIK, J.G.B. The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. *Marine Pollution Bulletin*, n. 44, p. 842-852, 2002.

DIAS, R.C.M.; GÓES, A.M.; SERAKIDES, R.; AYRES, E.; ORÉFICE, R.L. Porous biodegradable polyurethane nanocomposites: Preparation, characterization, and biocompatibility tests. *Materials Research*, v. 13(2), p. 211-218, 2010.

DING, J.; SUN, C.; HE, C.; LI, J.; JU, P.; LI, F. Microplastics in four bivalve species and basis for using bivalves as bioindicators of microplastic pollution. **Science of the Total Environment**, v. 782, 2021.

DING, Y.; SHIM, W.J.; JANG, M.; HAN, G.M.; HONG, S.H. Abundance and characteristics of microplastics in Market bivalves from South Korea. **Environmental Pollution**, v. 245, p. 1107-1116, 2019.

DUAN, G.; ZHANG, C.; LI, A.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly(methyl metacrilate) template. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, p. 118-122, 2008.

DÜMICHEN, E.; BARTHEL, A.; BRAUN, U. et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. **Water Research**, v. 85, p. 451-457, 2015.

DUSSUD, C.; MEISTERTZHEIM, A.L.; CONAN, P. et al. Evidence of niche partitioning among bacteria living on plastics, organic particles and surrounding seawaters. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 807-816, 2018.

EPDM GRÂNULOS. Disponível em: <<https://granulosepdm.com.br/>> Visualizado em 9 junho 2021.

ENDO, S.; TAKIZAWA, R.; OKUDA, K.; TAKADA, H.; CHIBA, K.; KANEHIRO, H.; OGI, H.; YAMASHITA, R.; DATE, T. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1103-1114, 2005.

ERIKSSON, C.; BURTON, H. Origins and biological accumulation of small plastic particles in fur seals from Macquarie Island. **Ambio**, v. 32 (6), p. 380-384, 2003.

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

FABIANO, C.; MUNIZ, S. Dique Vila Gilda: Caminhos para a regularização. **Planejamento e Políticas Públicas**, n.34, p. 231-240, 2010.

FANG, C.; ZHENG, R.; CHEN, H.; HONG, F.; LIN, L.; LIN, H.; GUO, H.; BAILEY, C.; SEGNER, H.; MU, J.; BO, J. Comparison of microplastic contamination in fish and bivalves from two major cities in Fujian province, China and the implications for human health. **Aquaculture**, v. 512, n. 734322, 2019.

FAOSTAT – Food and Agriculture Organization. **Food balances**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FBS>> Acesso em: maio 2021.

FAO – Food and Agriculture Organization. **Declaration of the world summit on food security**, WSFS, Rome, 2009.

FARRELL, P., NELSON, K. Trophic level transfer of microplastic *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). ***Environment. Pollution***. V. 177, p. 1-3, 2013

FERREIRA, A.C.; DINIZ, M.F.; MATTOS, E.C. FT-IR methodology (transmission and UATR) to quantify automotive systems. ***Polímeros***, v. 28(1), p. 6-14, 2018.

FERREIRA, H.P. Modificação de poli(fluoreto de vinilideno) induzida por radiação gama para aplicação como compósito ionomérico de metal-polímero. 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FISNER, M.; TANIGUCHI, S.; MAJER, A.P. et al. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: variability in the concentration and composition at different sediment depths in a sandy beaches. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 76, p. 349-354, 2013.

FOK, L.; CHEUNG, P.K. Hong Kong at the Pearl River estuary: A hotspot of microplastic pollution. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 99, p. 112-118, 2015.

FOLK, R.L.; WARD, W.C. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. ***Journal of Sedimentary Petrology***, v. 27(1), pp. 3-26, 1957.

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.; PAGTER, E.; NASH, R.; CONNOR, I. ***Harmonized protocol for monitoring microplastics in sediments***. JPI-Oceans BASEMAN Project. 33 p. 2019.

FRIAS, J.P.G.L.; GAGO, J.; OTERO, V.; SOBRAL, P. Microplastics in coastal sediments from Southern Portuguese shelf waters. ***Marine Environmental Research***, v. 114, p. 24-30, 2016.

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, p. 1988-1992, 2010.

FRIES, E.; DEKIFF, J.H.; WILLMEYER, J.; NUELLE, M.; EBERT, M.; REMY, D. ***Environmental Science Processes & Impacts – RSC Publishing.***, v. 15, 1949-1956. 2013.

GALGANI, F., SOUPLET, A., CADIOU, Y. Accumulation of debris on the deep seafloor off the French Mediterranean coast. ***Marine Ecology Progress Series.***, v. 142 (1), 225-234. 1996.

GIMILIANI, G.T.; FORNARI, G.; REDÍGOLO, M.M.; BUSTILLOS, J.O.W.V.; ABESSA, D.M.S.; PIRES, M.A.F. Simple and cost-effective method for microplastic quantification in estuarine sediment: A case study of the Santos and São Vicente Estuarine System. ***Case Studies in Chemical and Environmental Engineering***, v. 2, 2020.

GIMILIANI, G.T.; FONTES, R.C.F.; ABESSA, D.M.S. Modeling the dispersion of endocrine disruptors in the Santos Estuarine System (São Paulo State, Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 1, p. 1-8, 2016.

GOLDBERG, E.D. Plasticizing the seafloor: an overview. **Environmental Technology**, v. 18 (2), 195-201, 1997.

GONÇALVES, C.; MARTINS, M.; SOBRAL, P.; COSTA, P.M.; COSTA, M.H. An assessment of ability to ingest and excrete microplastics by filters-feeders: A case study with the Mediterranean mussel. **Environmental Pollution**, v. 245, p. 600-606, 2019.

GONÇALVES, C.; FIGUEIRA, R.C.L.; SARTORETTO, J.R.; SALAROLI, A.B.; RIBEIRO, A.P.; FERREIRA, P.A.; MAHIQUES, M.M. Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioga Channel, Southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 61(2), p. 149-160, 2013.

GORMAN, D.; MOREIRA, F.T.; TURRA, A.; FONTENELLE, F.R.; COMBI, T.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Organic contamination of beached plastic pellets in the South Atlantic: Risk assessments can benefit by considering spatial gradients. **Chemosphere**, v. 223, 608-615, 2019.

GREGORY, M.R. Environmental implications of plastic debris in marine settings – entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. **The Royal Society**, v. 364, 2009.

HADDOUT, S.; GIMILIANI, G.T.; PRYA, A.M.; HOGUANE, J.; CASILA, C.C.; LJUBENKOV, I. Microplastics in surface waters and sediments in the Sebou Estuary and Atlantic Coast, Morocco. **Analytical Letters – Taylor & Francis**, 2021.

HAGHIGHI-YAZDI, M.; LEE-SULLIVAN, P. FTIR analysis of a polycarbonate blend after hygrothermal aging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, 41316, 2015.

HAHLADAKIS, J.N.; VELIS, C.A.; WEBER, R.; IACOVIDOU, E.; PURNELL, P. An overview of chemical additives presents in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179-199, 2018.

HARARI, J.; GORDON, M. Simulações numéricas da dispersão de substâncias no Porto e Baía de Santos, sob ação de marés e ventos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6(4), p. 115-131, 2001.

HARARI, J.; CAMARGO, R. Modelagem numérica da região costeira de Santos (SP): Circulação de maré. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 46(2), p. 135-156, 1998.

HARPER, C.A. **Handbook of plastics, elastomers and composites**. 4th edition. McGraw-Hill Companies, 2004.

HERNANDEZ, E.; NOWACK, B.; MITRANO, D.M. Polyester textiles as a source of microplastics from households: A mechanistic study to understand microfiber release during washing. *Environmental Science and Technology*, v. 51, p. 7036-7046, 2017.

HIDALGO-RUZ, V.; GUTOW, L.; THOMPSON, R.C.; THIEL, M. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 3060-3075, 2012.

HOLMES, L.A.; TURNER, A.; THOMPSON, R.C. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Marine Chemistry*, v. 167, p. 25-32, 2014.

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

HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; ABESSA, D.M.S.; SOUSA, EDUINETTY, C.P.M. Avaliação da contaminação por elementos dos sedimentos do estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, v. 31(1), p. 10-19, 2008.

HUMMEL, D.O. *Atlas of plastics additives – Analysis by spectrometric methods*. Springer, 2002.

IEA – INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA.
<http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=1304>

INSTITUTO ECOFAXINA. De onde vem o lixo que vai para o mar? Estudo sobre as possíveis fontes terrestres de poluição marinha por resíduos sólidos em Santos, Brasil – Parte 1. 36 p., 2018.

IOAKEIMIDIS, C.; FOTOPOULOU, K.N.; KARAPANAGIOTI, H.K.; GERAGA, M., ZERI, C.; PAPATHANASSIOU, E.; GALGANI, F.; PAPTHEODOROU, G. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports*, 2016.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. *Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos – Relatório de pesquisa*, Brasília, 82p. 2012. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_r elatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf> Acesso em 24 de julho de 2016.

IVAR DO SUL, J.A.; SPENGLES, A.; COSTA, M.F. Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*, v.58, p. 1229-1244, 2009.

IZAR, G.M.; MORAIS, L.G.; PEREIRA, C.D.S.; CESAR, A.; ABESSA, D.M.S.; CHRISTOFOLETTI, R.A. Quantitative analysis of pellets on beaches of the São Paulo coast and associated non-ingested ecotoxicological effects on marine organisms. *Regional Studies in Marine Science*, v. 29, n. 100705, 2019.

JACOBI, P.R.; BESEN, G.R. Sustentabilidade urbana e redução de resíduos. **Estudos Avançados**, v. 71, 2011.ipea

JAMBECK, J.R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K.R. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, 6223, 2015.

JEONG, S.; NAIDU, G.; LEIKNES, O.; VIGNESWARAN, S. Membrane biofouling: Biofouling assessment and reduction strategies in seawater reverse osmosis desalination. **Comprehensive Membrane Science and Engineering II**, v. 4, p. 48-71, 2017.

JESUS, L.V.; ANDRADE, A.C.S. Parâmetros granulométricos dos sedimentos da praia dos Artistas, Aracaju, SE. **Scientia Plena**, v. 9(5), 2013.

JIWARUNGRUEANGKU, T.; PHAKSOPA, J.; SOMPONGCHAIYAKUL, P.; TIPMANEE, D. Seasonal microplastic variations in estuarine sediments from urban canal on the West coast of Thailand: A case study in Phuket province. **Marine Pollution Bulletin**, v. 168, 2021.

JUNG, M.R.; HORGEN, F.D.; ORSKI, S.V.; RODRIGUEZ, V.; BEERS, K.L.; BALAZS, G.H.; JONES, T.T.; WORK, T.M.; BRIGNAC, K.C.; ROYER, S.J.; HYRENBACH, K.D.; JENSEN, B.A.; LYNCH, J.M. Validation ATR-FTIR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 704-716, 2018.

KARAMI, A.; GOLIESKARDI, A.; CHOO, C.K.; ROMNO, N.; HO, Y.B.; SALAMATINIA, B. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 485-494, 2017.

KARAPANAGIOTI, H.K.; KLONTZA, I. Testing phenanthrene distribution properties of virgin pellets and plastic eroded pellets founded on Lesbos island beaches (Greece). **Marine Environmental Research**, v. 65, p. 283-290, 2008.

KARLSSOM, T.M.; AMEBORG, L.; BOSTROM, G. et al. The unaccountability case of plastic pellet pollution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, p. 52-60, 2018.

KARPELES, R.; GROSSI, A.V. **EPDM Rubber Technology**. 2001. BOWMICK, A.K.; STEPHENS, H.L. (ed.) Handbook of Elastomers. New York, N.Y.: Marcel Decker, 2th edition. p. 845-876.

KIM, B.S.M.; ANGELI, J.L.F.; FERREIRA, P.A.L.; MAHIQUES, M.M.; FIQUEIRA, R.C.L. Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista – Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 548-552, 2018.

KOELMANS, A.A.; BESSELING, E.; FOEKEMA, E.M. Leaching of plastic additives to marine organisms. **Environment Pollution**. v. 187, p. 49-54, 2014.

KOMATSU, L.G.H. **Estudo comparativo de nanocompósitos de polipropileno modificado sob condições de envelhecimento ambiental e acelerado**. 2016. 158 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

KOROTCENKOV, G. **Handbook of humidity measurement** – Methods, materials and technologies. Volume 3: Sensing materials and technologies. CRC Press, Boca Raton, p. 60, 2020.

KRELLING, A.P.; TURRA, A. Influence of oceanographic and meteorological events on the quantity and quality of marine debris along an estuarine gradient. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 282-298, 2019.

LAMPARELLI, M.C.; COSTA, M.P.; PRÓSPERI, V.A.; BEVILÁCQUA, J.E.; ARAÚJO, R.P.A.; EYSINK, G.G.L.; POMPEIA, S. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório técnico CETESB. São Paulo, 2001.

LANA, P.C.; BERNADINO, A.F. Brazilian estuaries – Benthic perspective. **Brazilian Marine Biodiversity** – Springer, 2018.

LAW, K.L.; MORÉT-FERGUSON, S.; MAXIMENKO, N.A.; PROSKUROWSKI, G.; PEACOCK, E.E.; HAFNER, J.; REDDY, C.M. Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. **Scienceexpress**, 2010.

LEBRETON, L.C.M.; ZWET, J.; DAMSTEEG, J.W.; SLAT, B.; ANDRADY, A.; REISSER, J. River plastic emissions to the world's oceans. **Nature Communications**, 2017.

LEWIS, D.W.; McCONCHIE, D. **Practical sedimentology**. 2th edition, Springer, 1994.

LI, B.; SU, L.; ZHANG, H.; DENG, H.; CHEN, Q.; SHI, H. Microplastics in fishes and their living environments surrounding a plastic production area. **Science of the Total Environment**, v. 727, 2020.

LI, J.; LUSHER, A.L.; ROTCHELL, J.M.; DEUDERO, S.; TURRA, A.; BRATE, I.L.N.; SUN, C.; SHAHADAT, H.M.; LI, Q.; KOLANDHASAMY, P.; SHI, H. Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 522-533, 2019.

LI, J.; CHEN, F.; YANG, L.; JIANG, L.; DAN, Y. FTIR analysis on aging characteristics of ABS/PC blend under UV-irradiation in air. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 184, p. 361-367, 2017.

LI, Y.; LI, B.; DAI, J.; JIA, H.; GAO, S. Synergistic effects of lanthanun oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system. **Polymer Degradation Stability**, v. 93, p. 9-16, 2008.

LIMA, R. B.; WEBER, R. R.; SANTOS, J. D. **Distribuição do carbonato biodetrítico em sedimentos subsuperficiais no sistema estuarino-lagunar de**

Cananéia- Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. In: Congresso Latino America de Ciencias del Mar – COLACMAR, Havana, Cuba, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/item/001727712>> Acesso em: 22 fev. 2020.

LOBELLE, D.; CUNLIFFE, M. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 197-200, 2011.

LUCENA, M.C.C. **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros.** 186 p. 2005. Tese (Doutorado). Química inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

LUDA, M. P.; DALL'ANESE, R. One the microstructure of polypropylenes by pyrolysis GC-MS. **Polymer degradation and Stability.** 110, 35-43. 2014.

LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W.; MATOS, R.H.R. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9(8), p. 1490-1500, 2008.

LWANGA, E.H.; VEJA, J.M.; QUEJ, V.KU. et al. Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. **Scientific Reports**, 2017.

MACHADO, A.A.; FILLMANN, G. Estudo da contaminação por resíduo sólido na Ilha do Arvoredo, reserva biológica marinha do Arvoredo – SC, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 10(3), p. 381-393, 2010.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros.** 2ª ed. Editora Edgard Blucher: São Paulo, 2004.

MANZANO, A.B. **Distribuição, taxa de entrada, composição química e identificação de fontes de grânulos plásticos na Enseada de Santos, SP, Brasil.** 2009. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Oceanografia Biológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARENZI, A.W.C.; BRANCO, J.O. O mexilhão Perna perna (Linnaeus) (Bivalvia, Mytilidae) em cultivo na Armação do Itapocoroy, Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 22(2), p. 394-399, 2005.

MARSIC-LUCIC, J.; JELENA, L.; PERO, T.; DUBRAVKA, B.V.; JASNA, S.; JOSKO, P. Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the Island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, p. 231-236, 2018.

MARTINEZ-belz, A.; LOPEZ-SANTAMARINA, A.; RODRIGUEZ, J.A.; IBARRA, I.S.; MONDRAGON, A.D.; MIRANDA, J.M.; LAMAS, A.; CEPEDA, A. Complementary methods to improve the depuration of bivalves: A review. **Foods**, v. 9(129), 2020.

MATHALON, A.; HILL, P. Microplastic fibers in intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 81, p. 69-79, 2014.

MATO, Y.; ISOBE, T.; TAKADA, H.; KANEHIRO, H.; OHTAKE, C.; KAMINUMA, T. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 318-324, 2001.

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

MOREIRA, L.B.; FERNANDES, G.M.; FIGUEIRA, R.C.L.; NASCIMENTO, R.F.; CAVALCANTE, R.M.; MACHADO, W.T.V.; ABESSA, D.M.S. Sediment contamination and toxicity of Marine Protected Areas in southeastern Brazilian coast: A baseline for management panning. *Marine Pollution Bulletin*, v. 170, 112613, 2021.

MOREIRA, L.B.; VICENTE, T.M.; TANIGUCHI, S.; HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; BÍCEGO, M.C.; ABESSA, D.M.S. Assessing legacy contaminants in sediments from marine protected areas of the central coast of São Paulo (Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 65, n. 4, p. 549-563, 2017.

MOREIRA, F.T.; BALTHAZAR-SILVA, D.; BARBOSA, L.; TURRA, A. Revealing accumulation zones of plastic pellets in sandy beaches. *Environmental Pollution*, p. 1-9, 2016.

MORÉT-FERGUSON, S.; LAW, K.L.; PROSKUROWSKI, G. et al. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, p. 1873-1878, 2010.

MOSCHETTO, F.A.; R.B. RIBEIRO; FREITAS, D.M. Urban expansion, regeneration and socioenvironmental vulnerability in a mangrove ecosystem at the southeast coastal of São Paulo, Brazil. *Ocean and Coastal Management*, v. 200, 105418, 2021.

NABI, I.; BACHA, A.; LI, K.; CHENG, H.; WANG, T.; LIU, Y.; AJMAL, S.; YANG, Y.; FENG, Y.; ZHANG, L. Complete photocatalytic mineralization of microplastic on TiO₂ nanoparticle film. *iScience – CellPress*, v. 23, 2020.

NANI, S.Z.M.; MAJID, F.A.A.; JAAFAR, A.B.; MUSA, M.N. Potential health benefits of deep-sea water: A review. *Hindawi Publishing Corporation, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2016.

NDESENDO, V. M.K.; CHOONARA, Y.E.; MEYER, L.C.R.; KUMAR, P.; TOMAR, L.K.; TYAGI, C.; DU TOIT, L.C.; PILLAY, V. In vivo evaluation of a mucoadhesive polymeric caplet for intravaginal anti-HIV-1 delivery and development of a molecular mechanistic model for thermochemical characterization. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v. 41(8), p. 1274-1287, 2015.

NETO, J.A.B.; GAYLARDE, C.; BEECH, I.; BASTOS, A.C. QUARESMA, V.S.; CARVALHO, D.G. 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.

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. **Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments**. Marine debris program – U.S. Department of Commerce, 2015.

NOBRE, C.R.; SANTANA, M.F.M.; MALUF, A.; CORTEZ, F.S.; CESAR, A.; PEREIRA, C.D.S.; TURRA, A. Assessment of microplastic toxicity to embryonic development of the sea urchin *Lytechinus variegatus* (Echinodermata: Echinoidea). **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, p. 99-104, 2015.

NOR, N.H.M.; KOOL, M.; DIEPENS, N.J.; KOELMANS, A.A. Lifetime accumulation of microplastics in children and adults. **Environmental Science and Technology**, v. 55, p. 5084-5096, 2021.

NOR, N.H.M.; OBBARD, J.P. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystem. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, 278-283, 2014.

NOVO MILÊNIO. Jardim São Manoel. **Jornal eletrônico Novo Milênio**, 2014. Disponível em: <<https://www.novomilenio.inf.br/santos/bairro28.htm>> Acesso em: 8 mar. 2020.

OBERBECKMANN, S.; LÖDERR, M.G.; LABRENZ, M. Marine microplastic-associated biofilms – a review. **Environmental Chemistry**, p. A-L, 2015.

OCEANA. **Maior produtor da América Latina, o Brasil polui o mar com 325 mil toneladas de lixo plástico por ano**. 2020. Disponível em: <<https://brasil.oceana.org/pt-br/imprensa/comunicados-a-imprensa/maior-produtor-da-america-latina-o-brasil-polui-o-mar-com-325-mil>> Visualizado em: 20 abril 2021.

OGATA, Y.; TAKADA, H.; MIZUKAWA, K.; et al. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs and HCHs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 10, p. 1437-46, 2009.

OLIANI, W.L. **Estudo do comportamento de HMS-PP (Polipropileno com alta resistência do fundido) sob condições de degradação ambiental e acelerada**. 175 p. 2008. Dissertação (Mestrado) em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

OLIVATTO, G.P.; MARTINS, M.C.T.; MONTAGNER, C.C.; HENRY, T.B.; CARREIRA, R.S. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 157-162, 2019.

PAGTER, E.; NASH, R.; FRIAS, J.; KAVANAGH, F. Assessing microplastic distribution within infaunal benthic communities in a coastal embayment. **Science of the Total Environment**, v. 791, 148278, 2021.

PARREIRA, C.N. **Avaliação da hidrodinâmica e da poluição no Canal de Piaçaguera, no Estuário de Santos – São Vicente (SP), a partir de informações**

ambientais e modelagem numérica. 2012. 176 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciência Ambiental (PROCAM) da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PARSHIN, A.M.; GUNYAKOV, V.A.; ZYRYANOV, V.A.; SHABANOV, V.F. Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 16303-16320, 2013.

PEMALM – **Plano Estratégico de Monitoramento e Avaliação de Lixo no Mar do Estado de São Paulo.** TURRA, A.; NEVES, A.M.; PANARELLI, A.M.; ELLIFF, C.I.; ROMANELLI, M.F.; MANSOR, M.T.; ANDRADE, M.M.; GRILLI, N.M.; CARDOSO, O.A.; ZANETTI, R.; SCRICH, V.M. Primeira edição. São Paulo, p. 72, 2021.

PENG, G.; ZHU, B.; YANG, D.; SU, L.; SHI, H.; LI, D. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 283-290, 2017

PEQUENO, J.; ANTUNES, J.; DHIMMER, V.; BESSA, F.; SOBRAL, P. Microplastics in marine and estuarine species from the coast of Portugal. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, 2021.

PEREIRA, A.P.S.; SILVA, M.H.P.; JUNIOR, E.P.L.; PAULA, A.S.; TOMMASINI, F.J. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. **Materials Research**, 2017.

PEREIRA, F.C. **Microplásticos no ambiente marinho: Mapeamento de fontes e identificação de mecanismos de gestão para minimização da perda de pellets plásticos.** 2014. 145 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Analysis and prevention of microplastics pollution in water: Current perspectives and future directions. **ACS OMEGA**, v. 4, p. 6709-6719, 2019.

PIEPER, C.; LOUREIRO, C.M.; LAW, K.L.; AMARAL-ZETTLER, L.A.; QUINTINO, V.; RODRIGUES, A.M. Marine litter footprint in the Azores Islands: A climatological perspective. **Science of the Total Environment**, v. 761, 2021.

PIERRI, B.S.; FOSSARI, T.D.; MAGALHÃES, A.R.M. O mexilhão Perna perna no Brasil: Nativo ou exótico? **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária**, v. 68(2), p. 404-414, 2016.

PLASTICS EUROPE. **Plastics and the facts – 2020.**

PLASTICS EUROPE. **Plastics and the facts – 2019.**

PLASTICS EUROPE. **Plastics and the facts – 2018.**

PLASTICS EUROPE. **Plastics and the facts – 2017.**

PLASTICS EUROPE. **Plastics and the facts – 2014.**

POHL, F.; EGGENHUISEN, J.T.; KANE, I.A.; CLARE, M.A. Transport and burial of microplastics in deep-marine sediments by turbidity currents. ***Environmental Science and Technology***, v. 54, p. 4180-4189, 2020.

PONÇANO, W.L. Sobre a interpretação ambiental de parâmetros estatísticos granulométricos: Exemplos de sedimentos quaternários da costa brasileira. ***Revista Brasileira de Geociências***, v. 16(2), 157-170, 1986.

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

QU, X.; SU, L.; LI, H.; LIANG, M.; SHI, H. Assessing the relationship between the abundance and properties of microplastics in water and in mussels. ***Science of the Total Environment***, v. 621, p. 679-686, 2018.

QUIERATI, L. "A casa está afundando" – Habitantes de palafitas se equilibram em meio a água suja em Santos. ***UOL Notícias***. Santos, 2018. Disponível em: <<https://www.uol/noticias/especiais/as-palafitas-de-santos.htm#a-casa-esta-afundando>> Acesso em: 22 fev. 2020.

RANGEL, E.M.; FILHO, P.J.S. Determinação de metais traço no sedimento do canal prolongamento da avenida Bento Gonçalves, Pelotas (RS). ***Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais***, Aquidabã, v. 5, n. 1, p. 229-241, 2014.

REHMAN, I.; BARNARDO, C.; SMITH, R. Fourier transform infrared analysis of poly(ester-urethanes) at low temperature in-situ by using a newly constructed liquid nitrogen cooled sample stage. ***Journal of Materials Science***, v. 32, 2617-2621, 1997.

RENZI, M.; GUERRANTI, C.; BLASKOVIC, A. Microplastic contents from maricultured and natural mussels. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 131, p. 248-251, 2018.

REVISTA PESQUISA FAPESP. ***Planeta Plástico***. Edição 281, julho 2019. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/planeta-plastico/>> Acesso em: Ago 2019.

RIBEIRO, E.A. ***Efeitos de concentrações subletais dos hidrocarbonetos poliaromáticos específicos BTX (benzeno, tolueno e xileno) no peixe Spherooides testudineus (Linnaeus, 1758) através de biomarcadores bioquímicos e histológicos***. 2007. 61 p. Tese (Doutorado) em Biologia Celular e Molecular, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

RIBEIRO, D. Vidas em vigas: A história do Dique da Vila Gilda, em Santos. ***Desacato***, 2018. Disponível em: <<http://desacato.info/vidas-em-vigas-a-historia-do-dique-da-vila-gilda-em-santos/>> Acesso em: 26 fev. 2020.

ROBERTSON, I. The advantages of Mid-IR spectroscopy for polymer recycling. ***Application Note: FT-IR and NIR Spectroscopy***, PerkinElmer, 5 p., s.d.

ROCHMAN, C.M. Microplastics research – from sink to source. **Science**, v. 360, 6384, 2018.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19(2), p. 121-132, 2009.

SANTANA, M.F.M.; ASCER, L.G.; CUSTÓDIO, M.R.; MOREIRA, F.T.; TURRA, A. Microplastic contamination in natural mussel beds from a Brazilian urbanized coastal region: Rapid evaluation through bioassessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, p. 183–189, 2018.

SARTORETTO, J.R. **Histórico de atividade antrópica no Sistema Estuarino Santos e São Vicente**. 2014. 140 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; VALE, C.C.; CINTRÓN, G. **Monitoramento do ecossistema de manguezal: Características funcionais**. Protocolos para monitoramento de habitats bentônicos costeiros, São Paulo, 2015.

SCHWABL, P.; KOPPEL, S.; KONIGSHOFER, P. et al., Detection of various microplastics in human stool: A prospective case series. **Annals of Internal Medicine**, v. 453, 2019.

SHAXSON, L. Structuring policy problems for plastics, the environment and human health: Reflections from the UK. **Philosophical transactions of the Royal Society**, v. 364, p. 2141-2151, 2009.

SHEAVLY, S.B. Marine debris – An overview of a critical issue for our oceans, Six meeting of the UN open-ended informal consultative – Process on oceans and the law of the sea, **The Ocean Conservancy**, 2005.

SILVA, P.S.C.; DAMATTO, S.R.; MALDONADO, C.; FÁVARO, D.I.T.; MAZZILLI, B.P. Metal distribution in sediments cores from São Paulo State Coast, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1130-1139, 2011.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L.C.A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1543-1552, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds**. State University of New York. College of Environmental Science & Forestry. John Wiley & Sons, 2005.

SMITH, S.H. **Extraction of additives from polystyrene and subsequent analysis**. 1998, 82 p. Thesis – Master of Science in Chemistry, Faculty of Virginia.

SOARES, E.P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Determination of inorganic constituents and polymers in metallized plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 264, p. 9-13, 2005.

SOUZA, C. Famílias diferentes, objetivos comuns – Primeiro texto: Especial comunitário – Jardim São Manoel. **Jornal Laboratório 4º semestre de Jornalismo**. Universidade Santa Cecília, 2012. Disponível em: <<https://www.camarasantos.sp.gov.br/publico/include/download.php?file=399>> Acesso em: 26 fev. 2020.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. Edgard Blücher Ltda/EDUSP, São Paulo, SP, 1973.

SUPLICY, F.M. **Cultivo de mexilhões**. EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

SUREDA, A.; CAPÓ, X.; BUSQUETS-CORTÉS, C.; TEJADA, S. Acute exposure to sunscreen containing titanium induces an adaptive response and oxidative stress in *Mytilus galloprovincialis*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 58-63, 2018.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons: New Jersey, 2004.

TANIGUCHI, S.; COLABUONO, F.I.; DIAS, P. et al. Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along coast of the state of São Paulo, southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, p. 87-94, 2016.

TESSLER, M.G.; SOUZA, L.A.P. Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do sistema Cananeia-Iguape. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 46(1), p. 69-83, 1998.

TEUTEN, E.; SAQUING, J.M.; KNAPPE, D.R.U.; BARLAZ, M.A.; JONSSON, S.; BJÖRN, A.; ROWLAND, S.J.; THOMPSON, R.C.; GALLOWAY, T.S.; YAMASHITA, R.; OCHI, D.; WATANUKI, Y.; MOORE, C.; VIET, P.H.; TANA, T.S.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; ZAKARIA, M.P.; AKKHAVONG, K.; OGATA, Y.; HIRAI, H.; IWASA, S.; MIZUKAWA, K.; HAGINO, Y.; IMAMURA, A.; SAHA, M.; TAKADA, H. Transport and release of chemicals from plastic to the environment and to wildlife. **Philosophical transactions of the Royal Society**, v. 364, p. 2027-2045, 2009.

THOMPSON, R.; MOORE, C.; ANDRADY, A. et al. New directions in plastic debris. **Science**, v. 310, p. 11-17, 2005.

TSUGE, S.; OHTANI, H.; WATANABE, C. **Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers**. Elsevier, 2011.

TURNER, A.; HOLMES, L.A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. **Environmental Chemistry**, v. 12(5), p. 600-610, 2015.

TURRA, A.; MANZANO, A.B.; DIAS, R.J.S.; MAHIQUES, M.M.; BARBOSA, L.; BALTHAZAR-SILVA, D.; MOREIRA, F.T. Three-dimensional distribution of plastic

pellets in sandy beaches: shifting paradigms. **Scientific Reports**, v. 4, n. 4435, 2014.

TURRA, A. Planeta plástico – O dilema dos plásticos. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, jul. 2019. Ano 20, N. 281, p.18-31. 2019.

UN – United Nations. **World populations prospects 2019** – Demographic profiles.

UNEP – United Nations Environment Programme. **Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change**, Nairobi, 2016.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Methods for collection, storage, and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: Technical manual**. EPA-823-B-01-002, Washington, DC, 2001.

USEPA – United States Environmental Agency. **Plastic pellets in the aquatic environment: sources and recommendations**. Final Report. EPA842-B-92-010., 1992.

VAN CAUWENBERGHE, L.; DEVRIESE, L.; GALGANI, F.; ROBBENS, J. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. **Marine Environmental Research**, v. 111, p. 5-17, 2015.

VAN CAUWENBERGHE, L.; JANSSEN, C.R. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. **Environmental Pollution**, v. 193, p. 65-70, 2014.

VAN CAUWENBERGHE, L.; VANREUSEL, A.; MEES, J., JANSSEN, C.R. Microplastic pollution in deep-sea sediments. **Environmental Pollution**, v. 182, p. 495-499, 2013.

VANDERZAWAAG, D.L.; POWERS, A. The protection of the marine environment from land-based pollution and activities: Gauging the tides of global and regional governance. **The International Journal of Marine and Coastal Law**, v. 23, p. 423-452, 2008.

VEDOLIN, M.C.; TEOFILO, C.Y.S.; TURRA, A.; FIGUEIRA, R.C.L. Spatial variability in the concentrations of metals in beached microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, p. 487-493, 2018.

VETHAAK, A.D.; LEGLER, J. Microplastics and human health. **Science**, v. 371, 6530, 2021.

VIANELLO, A.; BOLDRIN, A.; GUERRIERO, P.; MOSCHINO, P.; RELLA, R.; STURARO, A.; DA ROS, L. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 54-61, 2013.

VIEIRA, A.; SOSSAI, K.; MICAELA, R.; TONON, M.; VESCOVI, V.; VALLE, R. Polimetilmetacrilato. **Revista Educação e Tecnologia**, 2006.

WANG, J.; TAN, Z.; PENG, J. QIU, Q.; LI, M. The behaviors of microplastics in the marine environment – Review. ***Marine Environmental Research***, v. 113, p. 7-17, 2016.

WARD, J.E.; ZHAO, S.; HOLOHAN, B.A.; MLADINICH, K.M.; GRIFFIN, T.W.; WOZNIAK, J.; SHUMWAY, S.E. Selective ingestion and egestion of plastic particles by the blue mussel (*Mytilus edulis*) and eastern oyster (*Crassostrea virginica*): Implications for using bivalves as bioindicators of microplastic pollution. ***Environmental Science and Technology***, v. 53, p. 8776-8784, 2019.

WHIEBECK, H.; HARADA, J. ***Plásticos de engenharia – Tecnologia e aplicações***. 2005. 1ª Edição. Artliber Editora, São Paulo, 350 p.

WHO – World Health Organization. ***Preventing disease through health environments – A global assessment of the burden of disease from environmental risks***. Geneva, Switzerland, 2016.

WHO – World Health Organization. ***Air Quality Guidelines – Second Edition – Chapter 5.14: Toluene***. Copenhagen, Denmark, 2000.

WOODAL, L.; SANCHEZ-VIDAL, A.; CANALS, M. et al. The deep sea is a major sink for microplastic debris. ***Royal Society Open Science***, 2014.

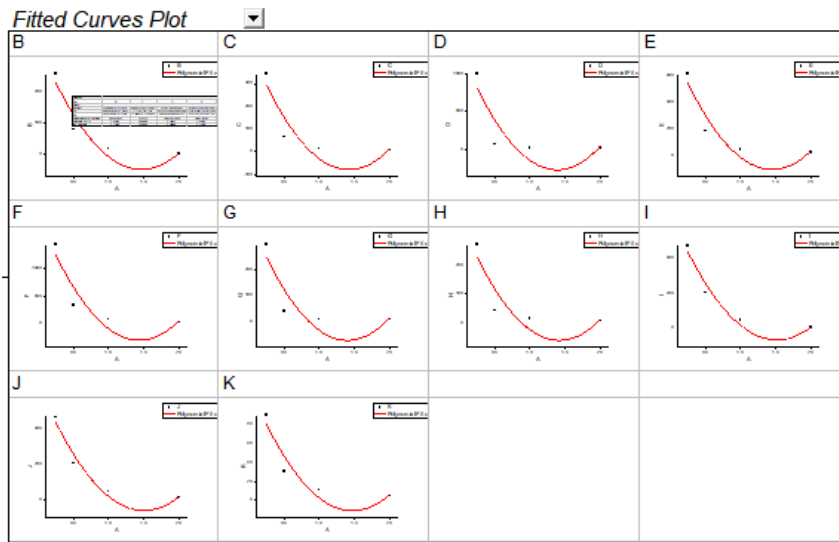
WU, N.; ZHANG, Y.; HE, J. et al. Colonization characteristics of bacterial communities on microplastics compared with ambient environments (water and sediments) in Haihe Estuary. ***Science of the Total Environment***, v. 708, p. 2020.

XU, S.; HE, M.; SHI, Q.; JIN, G.; YAO, J.; YU, R.; WU, C. Effect of ultrasonic separation on the structure and properties of diallyl phtalate prepolymer. ***Ultrasonics Sonochemistry***, v. 15, p. 364-369, 2008.

ZHENG, K.; GAO, C.; HE, F.; LIN, Y. The role of rare earth lanthanum oxide in polymeric matrix brake composites to replace copper. ***Polymers***, v. 10, 2018.

APÊNDICE 1 – Correlação

Resultados dos coeficientes de correlação (R^2) de correlação entre a média de abundância de microplásticos por 20 g de sedimento de cada ponto amostrado e os tamanhos da malha granulométrica a nível $p < 0,05$ (OriginLab, 2020).

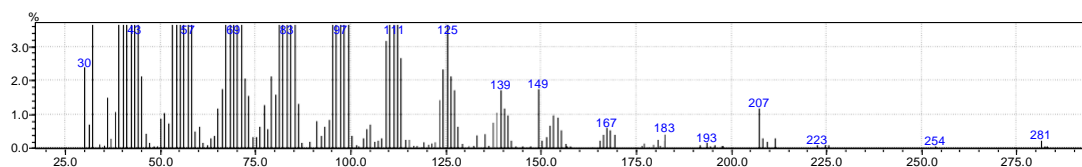


Equation	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Plot										
Weight					No Weighting					
Intercept	354,66667 ± 97,28317	468,83333 ± 173,5495	1354,5 ± 659,41467	839,83333 ± 234,67289	1986,33333 ± 869,41831	397,16667 ± 171,34686	384,66667 ± 161,43134	657 ± 112,33452	652 ± 107,74689	120,33333 ± 33,40667
B1	-546,58006 ± 230,80012	-770,2 ± 411,7387	-2351,32258 ± 1564,43288	-1303,85161 ± 566,75085	-3200,67097 ± 1588,1661	-669,07742 ± 406,51304	-597,67742 ± 359,28434	-957,25161 ± 266,50882	-952,4129 ± 256,62202	-178,02581 ± 79,25589
B2	185,97849 ± 97,78285	270,66667 ± 174,44057	846,58066 ± 682,80035	450,27957 ± 235,87759	1113,83441 ± 672,85536	238,76269 ± 172,22862	210,76269 ± 162,20885	315,6129 ± 112,91129	316,90323 ± 108,2988	60,47312 ± 33,57819
Residual Sum of Squares	3624,51613	11535,1	106529,75806	21091,12581	171620,76129	112441,5806	8782,25806	4632,82581	4446,05161	427,40645
R-Square (COD)	0,91141	0,84888	0,78655	0,90443	0,87171	0,80329	0,81417	0,96415	0,96639	0,9031
Adj. R-Square	0,73424	0,54685	0,29566	0,71329	0,61513	0,40988	0,4425	0,85245	0,89618	0,7093

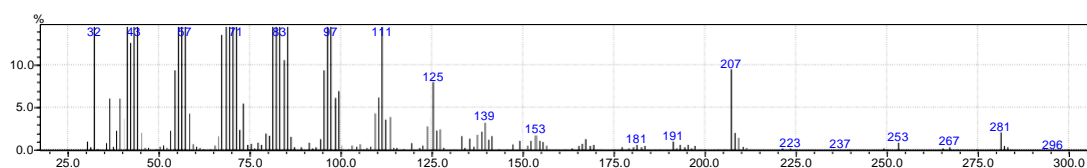
APÊNDICE 2 – Espectros de massa

▪ Figura 45. P3MP1: Polietileno – PE

Eicoseno, C₂₀H₄₀, massa molecular 560

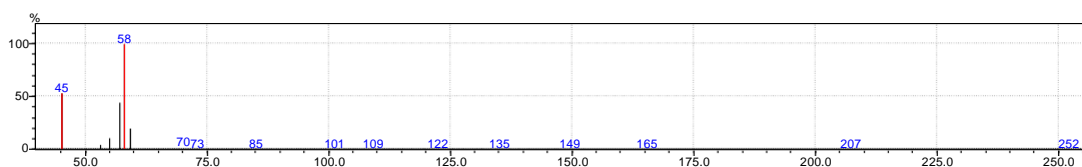


Último pico: 17-Pentatriaconteno, C₃₅H₇₀, massa molecular 490

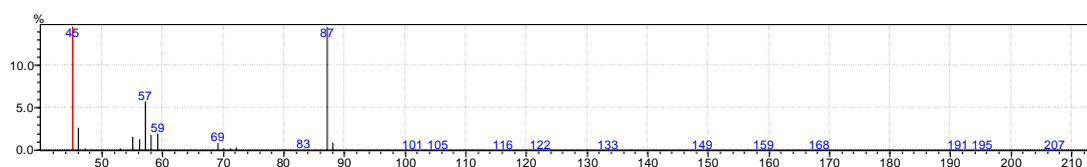


▪ Figura 47. P3MP2: Poliuretano – PUR

1º pico: Butano; massa molecular 58

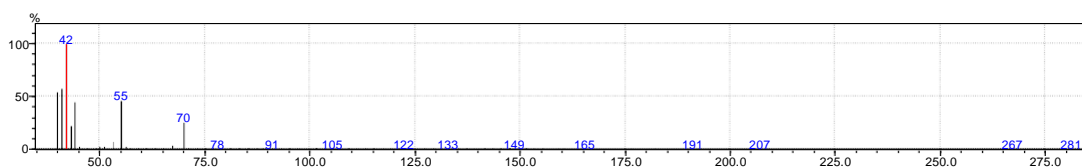


2º pico: Éter dibutílico; massa molecular 130

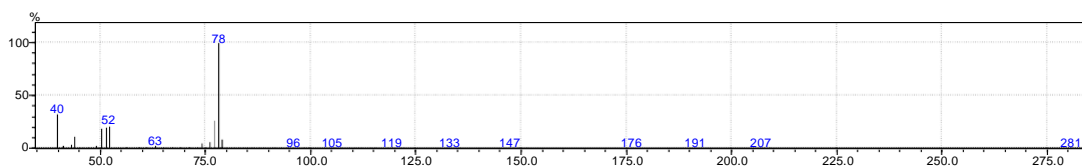


▪ Figura 49. P3MP3: Resina dialil ftalato

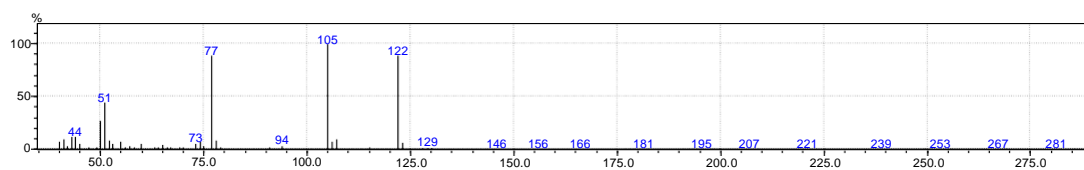
1º pico: Propileno; massa molecular 42



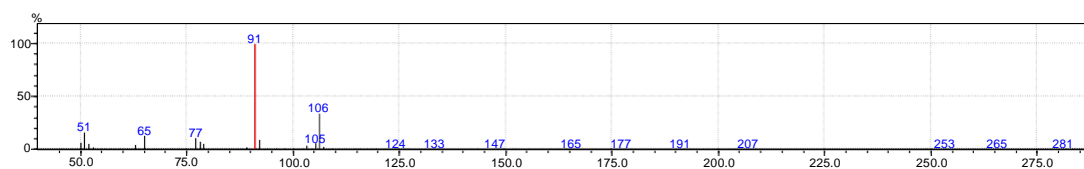
2º pico: Benzeno; massa molecular 78



3º pico: Ácido benzoico; massa molecular 122

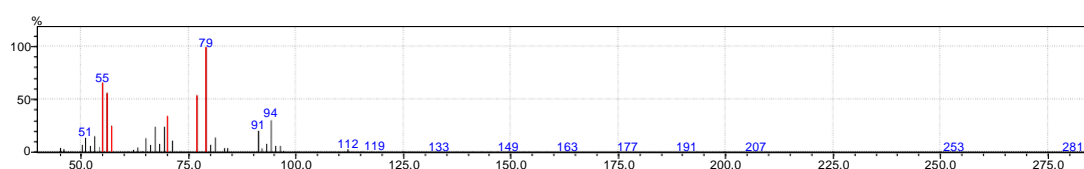


4º pico (maior): Anidrido ftalático; massa molecular 148

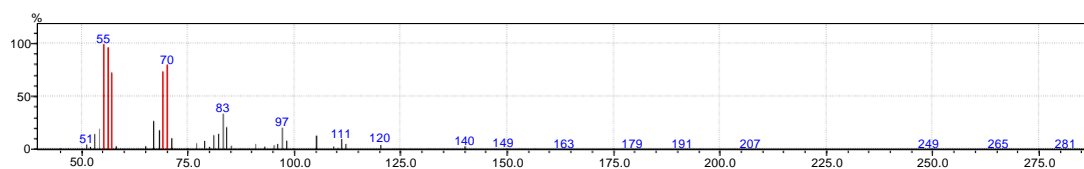


▪ **Figura 56. P4MP1: Monômero de etileno-propileno-dieno – EPDM**

C8: 2-metil-1-hepteno; massa molecular 112

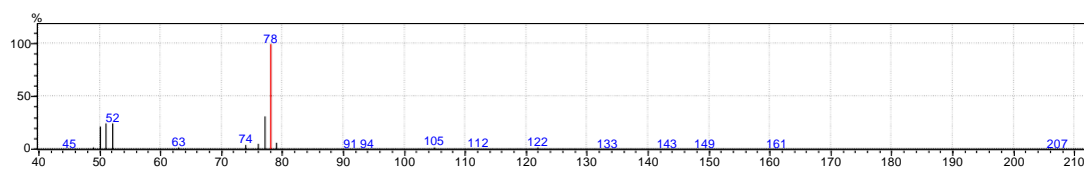


C10: 1-deceno; massa molecular 140

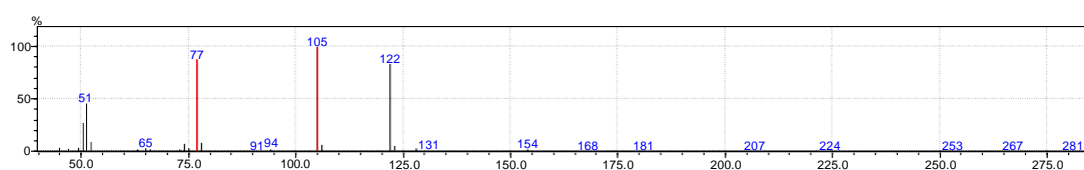


▪ **Figura 58. P4MP2: Poliéster do tipo polietileno tereftalato – PET**

1º Pico: Benzeno; massa molecular 78; C6H6

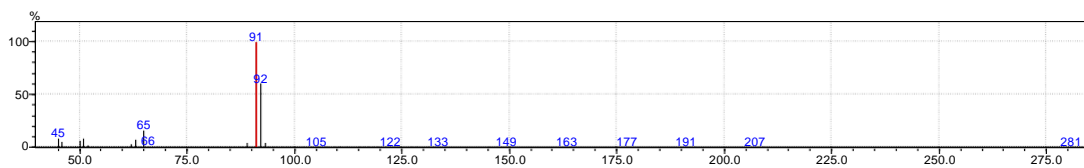


2º Pico (maior): Ácido benzoico; massa molecular 122

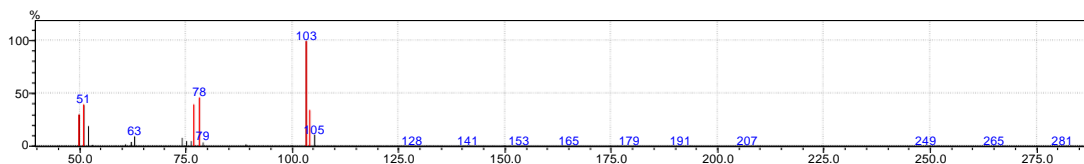


▪ **Figura 59. P4MP3: Poliestireno – PS**

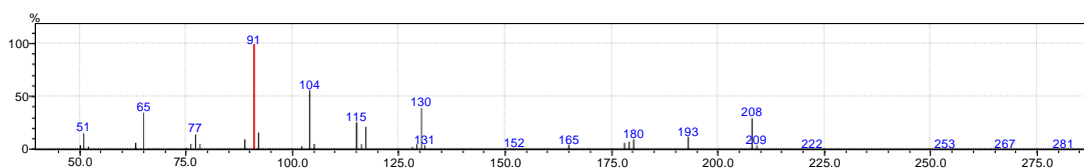
1º Pico: Tolueno; massa molecular 92; C6H8



2º Pico (maior): Estireno; massa molecular 104; C₈H₈

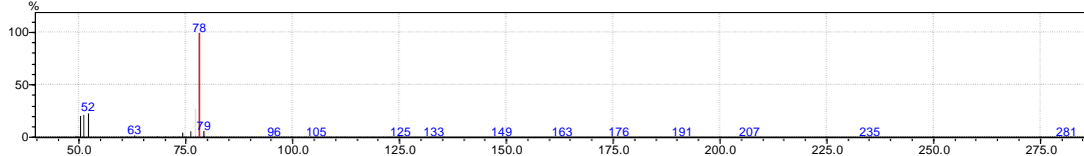


3º Pico (maior): Dímero do estireno; massamolecular 208; C₁₆H₁₆

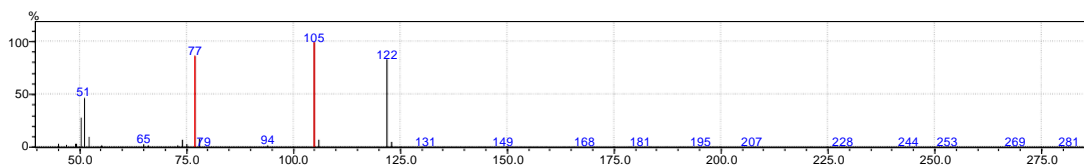


▪ **Figura 61. P4MP4: Poliéster do tipo polietileno tereftalato – PET**

1º pico: Benzeno; massa molecular 78

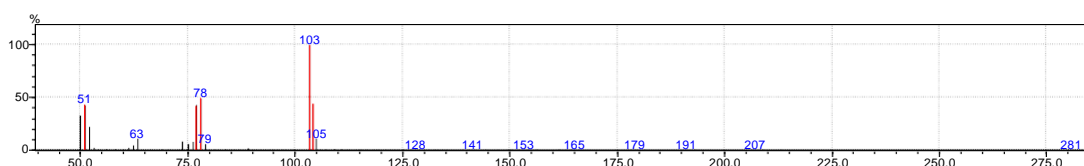


2º pico: Ácido benzóico; massa molecular 122

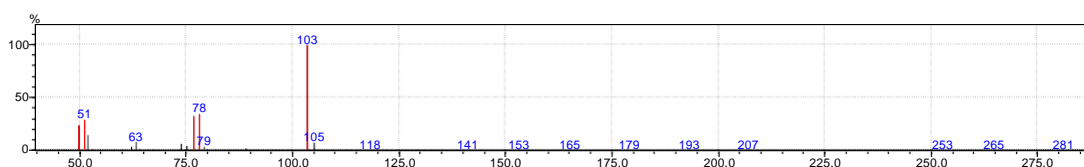


▪ **Figura 63. P4MP5: Poliestireno – PS**

1º Pico (maior): Estireno

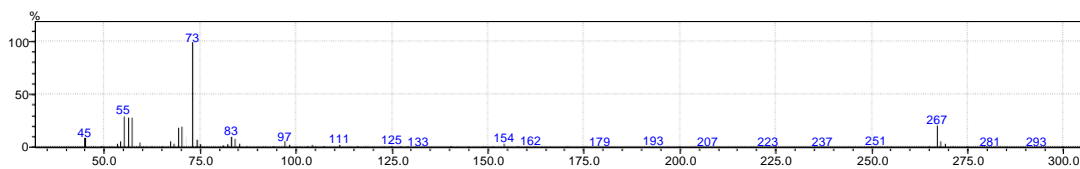


2º Pico (maior): Dímero do estireno

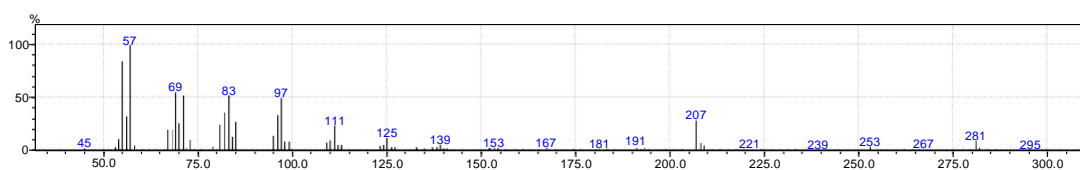


▪ **Figura 78. P5MP1: Polietileno – PE**

1º Pico: Pentano; C₉H₂₀O; massa molecular 144

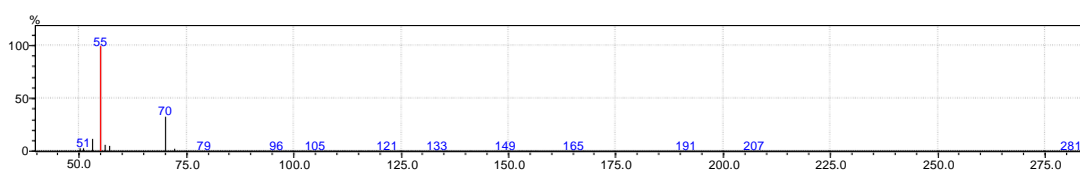


2º Pico: Eicoseno; massa molecular 280; C₂₀H₄₀

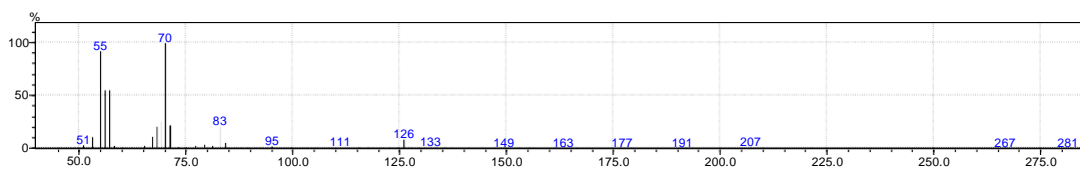


▪ **Figura 80. P5MP2: Polipropileno – PP**

1º Pico: Buteno; massa molecular 70; C₅H₁₀

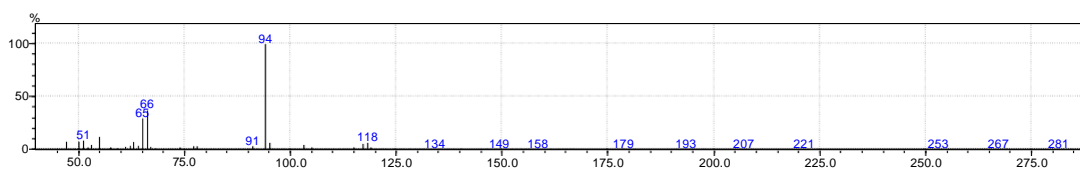


2º Pico (maior): 2,4-Dimetil-hepteno; massa molecular 126; C₉H₁₈

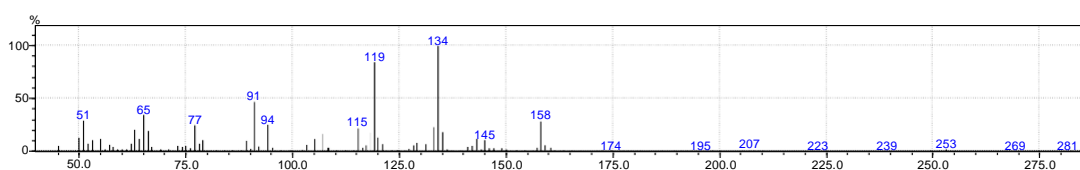


▪ **Figura 91. P7MP1: Policarbonato – PC**

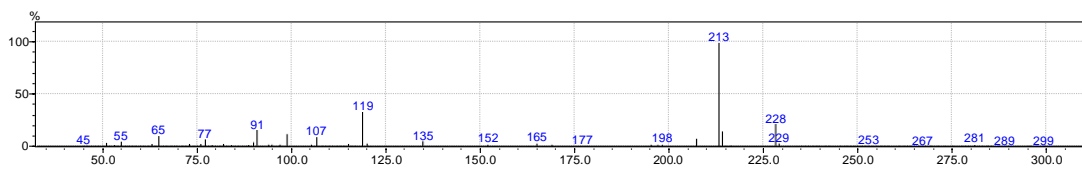
1º Pico: Vinilfenol; massa molecular 94



2º Pico: Isopropenilfenol; massa molecular 134

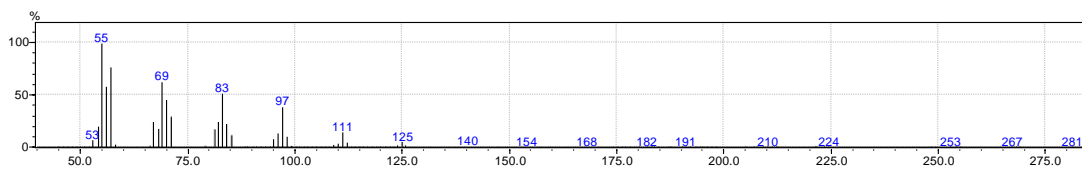


3º Pico (maior): Bisfenol A; massa molecular 228; C₁₅H₁₆O₂

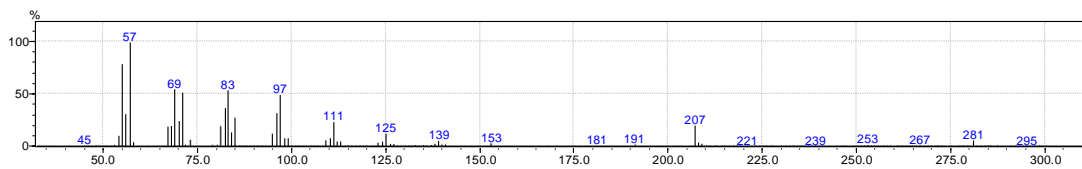


▪ **Figura 93. P7MP2: Polietileno – PE**

1^o Pico: Octadeceno; massa molecular 252; C₁₈H₃₆



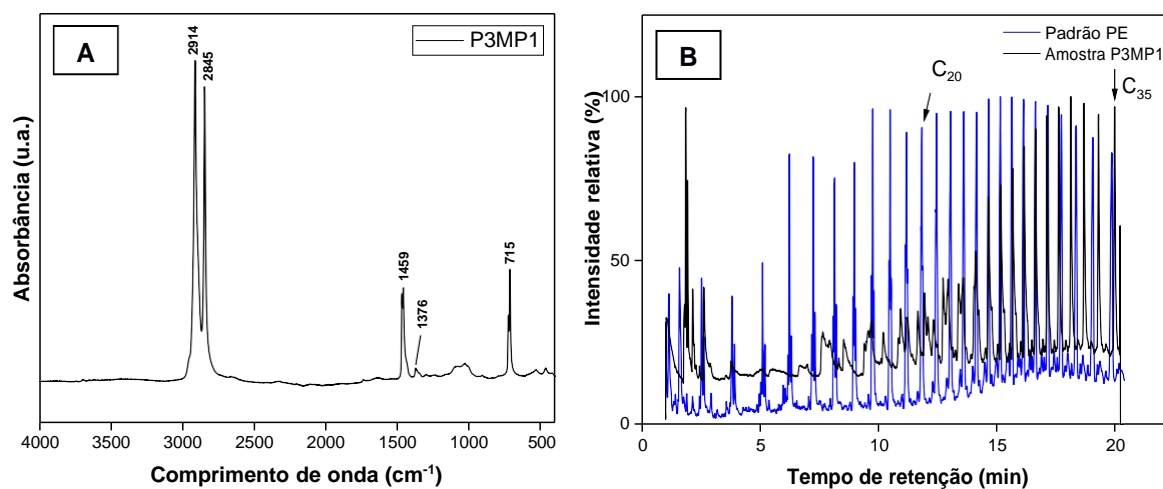
2^o Pico: Pentatriaconteno; massa molecular 490; C₃₅H₇₀



APÊNDICE 3 – Tipo polimérico

Local	Amostra	Polímero
Canal de SV	P1MP1	PET
	P1MP2	PVC
	P1MP3	PP
	P1MP4	PEBD
	P1MP5	PP
Pompeba	P2MP1	PEBD
	P2MP3	PMMA/Acrílico
	P2MP5	PVC
Rio Bugres I	P3MP1	PEBD
	P3MP2	PUR
	P3MP3	DAP
	P3MP4	PMMA/Acrílico
	P3MP5	PET/Poliéster
	P3MP6	Não identificado
	P3MP7	PS
	P3MP8	PMMA/Acrílico
Rio Bugres II	P4MP1	EPDM
	P4MP2	PET
	P4MP3	PS
	P4MP4	PET
	P4MP5	PS
	P4MP6	Não identificado
	P4MP7	PET/Poliéster
	P4MP8	PP
	P4MP9	Não identificado
	P4MP10	PS
	P4MP11	PET
	P4MP12	PS
	P4MP13	PEBD
	P4MP14	PMMA/Acrílico
	P4MP15	PEBD
	P4MP16	PET/Poliéster
	P4MP17	PEBD
	P4MP18	PEBD
Rio Bugres III	P5MP1	PEBD
	P5MP2	PP
	P5MP3	PET/Poliéster
	P5MP4	PEBD
	P5MP5	PUR
Jd. São Manoel	P6MP1	PUR
	P6MP2	PMMA/Acrílico
	P6MP3	PEBD
	P6MP4	PEBD
	P6MP5	PEBD
	P6MP6	PEBD
Casqueiro	P7MP1	ABS/PC
	P7MP2	PEBD
	P7MP3	PUR
	P7MP4	PET
Piaç.	P8MP1	PMMA/Acrílico
	P8MP2	PEBD
Barr.	P9MP1	PP
	P9MP2	PP
Canal de Santos	P10MP1	PS
	P10MP2	PMMA/Acrílico
	P10MP3	PS
	P10MP6	PS
	P10MP7	PMMA/Acrílico
	P10MP8	PEAD
	P10MP9	PET
	P10MP10	PMMA/Acrílico
	P10MP11	PMMA/Acrílico
	P10MP12	PMMA/Acrílico

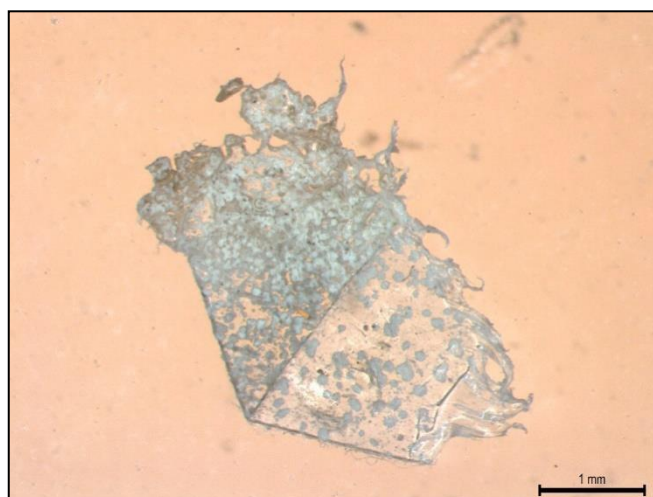
Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P3MP1.



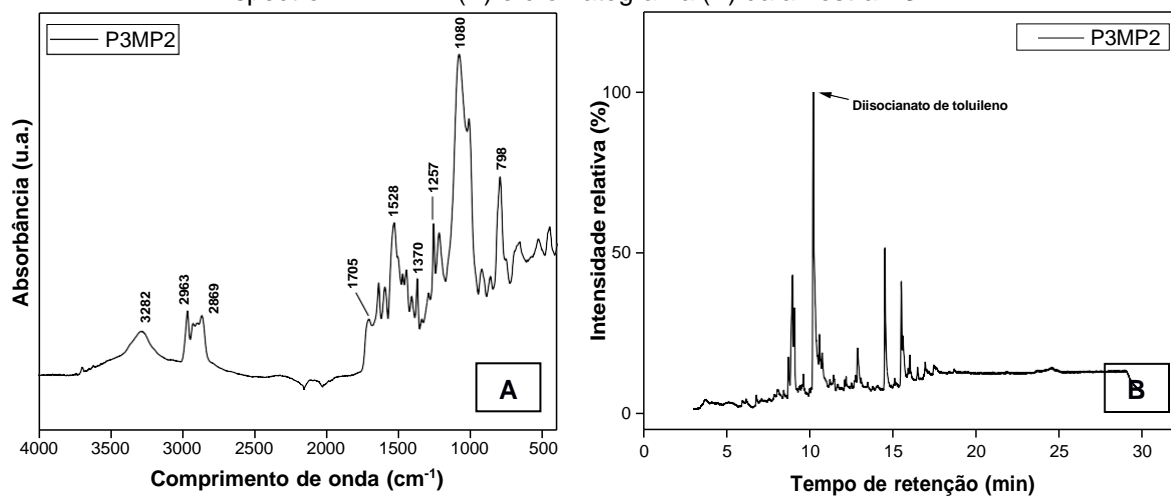
Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico da amostra P3MP1 (relativos ao espectro ATR-FTIR; A) identificados conforme HUMMEL (2002) e JUNG et al. (2018).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2914 2850	Estiramento (C-H)		
1459 1376	Dobramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	Polietileno de baixa densidade (PEBD)
715	Balanço (C-H)		

Microplástico referente à amostra P3MP1.



Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P3MP2.



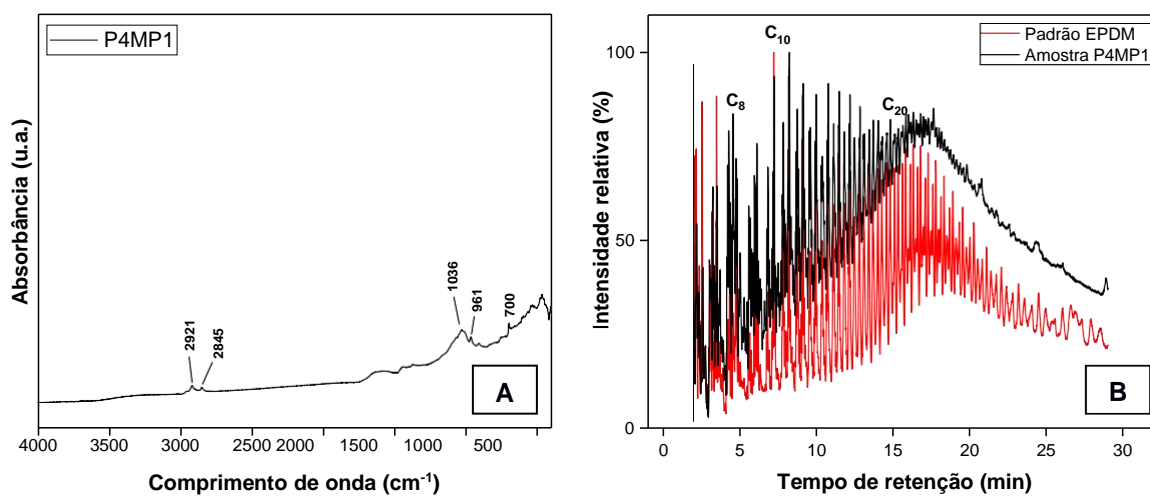
Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico da amostra P3MP2 (relativos ao espectro ATR-FTIR; A), identificados conforme DIAS et al. (2010) REHMAN et al. (1997), HUMMEL (2002) e JUNG et al. (2018).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
3282	Estiramento (N-H)	Uretano e ureia	
2963 2869	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1705	Estiramento (C=O)	Carbonilas: Uretano e ureia	
1528	Dobramento (N-H); Estiramento (C-N)	Amidas	Poliuretano (PUR)
1370	Estiramento (N=O)	Óxidos de amina alifáticos	
1257	Dobramento (N-H); Estiramento (C-N)	Amidas	
1080	Estiramento (C=O)	Ésteres	
798	Dobramento (N-H)	Compostos aromáticos	

Microplástico referente à amostra P3MP2.



Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P4MP1.



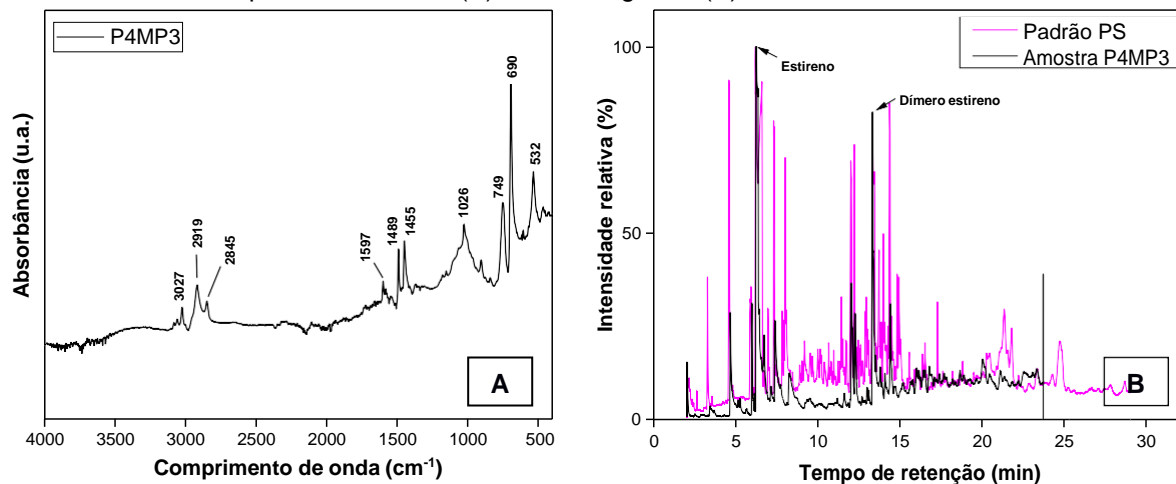
Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico da amostra P4MP1 (relativos ao espectro ATR-FTIR; A), identificados conforme HUMMEL (2002) e LUCENA (2005).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2921	Estiramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
2845	Balanço e dobramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1036	Estiramento (S=O)	Sulfóxidos	Não identificado
906	Dobramento (C–H)	Cetonas aromáticas ou vinilas	
700	Dobramento ou estiramento (anel aromático)	Derivados de benzeno	

Microplástico referente à amostra P4MP1.



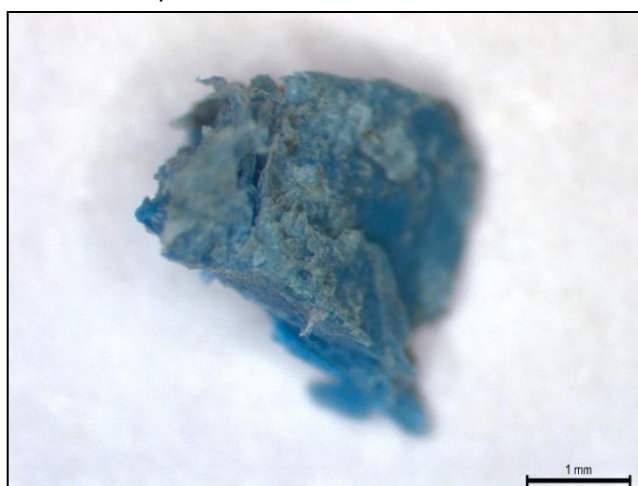
Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P4MP3.



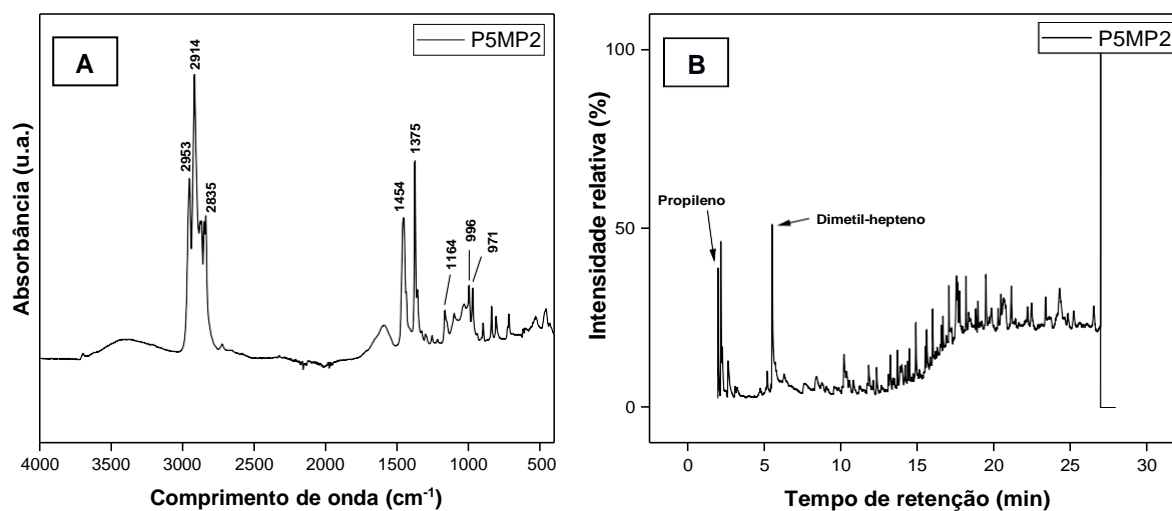
Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico (relativos ao espectro ATR-FTIR; A) da amostra P4MP3, identificados conforme FANG et al. (2010), HUMMEL (2002) e JUNG et al. (2018).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
3027	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos insaturados	
2919 2845	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1597 1489 1455	Estiramento (C=C)	Anéis de benzeno	Poliestireno (PS)
1026	Dobramento (C-H)	Derivados aromáticos	
749 690 532	Dobramento (C-H)	Anéis de benzeno	

Microplástico referente à amostra P4MP3.



Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P5MP2.



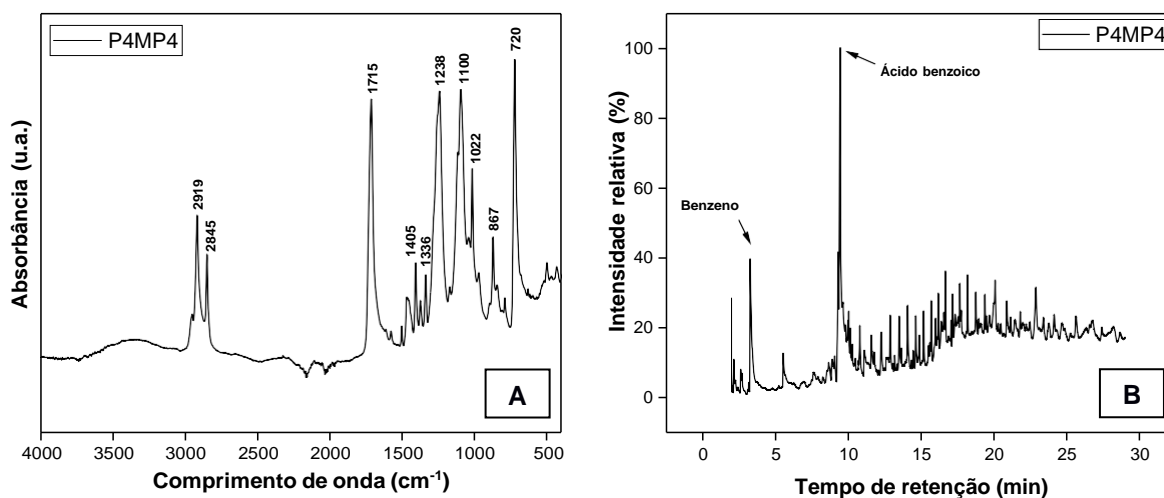
Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico (relativos ao espectro ATR-FTIR; A) da amostra P5MP2, identificados conforme HUMMEL (2002) e JUNG et al. (2018).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2953 2914 2835	Estiramento (C-H)		
1454 1375	Dobramento (C-H)		
1164	Dobramento (C-H); Balanço (C-H); Estiramento (C-C)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	Polipropileno (PP)
996	Balanço (CH ₃); Dobramento (CH)		
971	Balanço (CH ₃); Estiramento (C-C)		

Microplástico referente à amostra P5MP2.



Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P4MP4.



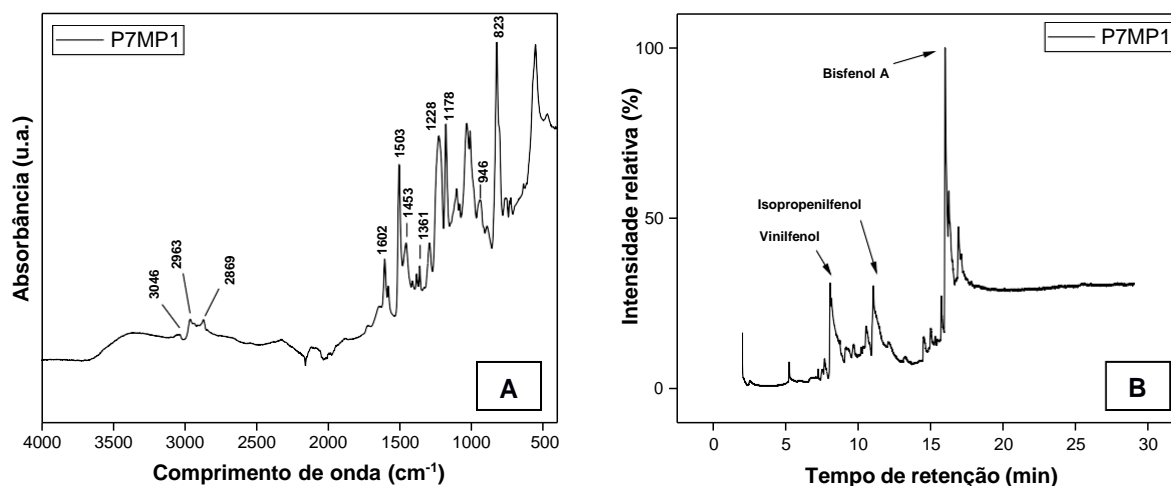
Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico (relativos ao espectro ATR-FTIR; A) da amostra P4MP4, identificados conforme HUMMEL (2002), IOAKEIMIDIS et al. (2016) e PEREIRA et al. (2017).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
2919 2845	Estiramento (C-H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
1715	Estiramento (C=O)	Carbonilas: Ésteres (tereftalatos)	
1405 1336	Estiramento (C-O); Dobramento (O-H); Dobramento e abano (etileno glicol)	Ácido carboxílico e álcool: Etileno glicol	Poliéster / Polietileno tereftalato (PET)
1238 1100 1022	Estiramento (C-O)	Ésteres: Tereftalatos	
867	Dobramento (C-H)	Anéis aromáticos	
720	Dobramento (C-H)	Anéis aromáticos e ésteres (tereftalatos)	

Microplástico referente à amostra P4MP4.



Espectro ATR-FTIR (A) e cromatograma (B) da amostra P7MP1.



Bandas de absorção, grupos funcionais, modos de vibração e tipo polimérico (relativos ao espectro de ATR-FTIR; A) da amostra P7MP1, identificados conforme FERREIRA et al. (2018), HAGHIGHI-YAZDI e LEE-SULLIVAN (2015), HUMMEL (2002), JUNG et al. (2018), PARSHIN et al. (2013)

Bandas de absorção (cm ⁻¹)		Modos de vibração	Grupos funcionais	Tipo polimérico
ABS	PC			
3046		Estiramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos insaturados	
2963		Estiramento (C–H)	Hidrocarbonetos alifáticos saturados	
2869				
1602	---	Estiramento (C=N); Dobramento (NH ₂)	Anéis aromáticos e aminas	
---	1503	Estiramento (C=C)	Anéis aromáticos	
1453	---	Estiramento (N=C=O)	Isocianatos aromáticos	Blenda de Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e Policarbonato (PC)
---	1361	Dobramento (C–H)	Não identificado	
---	1228	Estiramento (C=O)	Carbonatos	
---	1178			
946	---	Dobramento (=C–H e NH ₂)	Aminas	
---	823	Dobramento (C–H aromático)	Derivados aromáticos	

Microplástico referente à amostra P7MP1.



APÊNDICE 4 – Parâmetros biométricos e fator de condição

Mexilhão <i>Mytilus galloprovincialis</i>					
Amostra (organismo nº)	Comprimento (cm)	Massa (g)		Massa esperada	Fator de condição
		Com casca	Sem casca		
M1	6,75	16,89	6,08	7,00	0,87
M2	6,35	13,34	5,60	5,85	0,96
M3	5,00	8,39	2,53	2,89	0,88
M4	6,65	20,45	6,15	6,70	0,92
M5	6,25	11,83	4,98	5,58	0,89
M6	6,65	15,20	6,89	6,70	1,03
M7	6,56	15,60	6,45	6,44	1,00
M8	5,25	9,19	3,40	3,34	1,02
M9	6,85	16,34	8,04	7,32	1,10
M10	5,50	11,87	3,76	3,83	0,98
M11	6,70	16,59	7,71	6,85	1,13
M12	6,75	18,43	5,89	7,00	0,84
M13	5,20	14,17	6,83	3,24	2,11
M14	6,00	16,78	5,02	4,95	1,01
M15	6,80	17,42	8,18	7,16	1,14
M16	6,55	15,77	6,67	6,41	1,04
M17	7,15	23,89	12,26	8,30	1,48
M18	6,45	17,08	6,04	6,13	0,99
M19	5,15	7,81	3,03	3,15	0,96
M20	6,10	8,46	3,54	5,20	0,68
M21	5,30	9,20	2,42	3,43	0,71
M22	6,00	12,53	5,75	4,95	1,16
M23	6,85	20,91	8,26	7,32	1,13
M24	6,45	14,22	7,27	6,13	1,19
M25	5,50	9,29	2,70	3,83	0,71
M26	6,35	13,98	7,41	5,85	1,27
M27	6,15	12,21	6,15	5,32	1,16
M28	7,95	24,81	10,66	11,35	0,94
M29	5,85	12,29	4,77	4,59	1,04
M30	6,00	10,86	4,54	4,95	0,92
M31	7,15	18,89	9,75	8,30	1,17
M32	7,75	10,65	4,20	10,53	0,40
M33	6,55	15,40	6,85	6,41	1,07
M34	5,70	8,94	3,02	4,25	0,71
M35	5,15	7,20	2,92	3,15	0,93
M36	7,80	20,20	7,94	10,73	0,74
M37	6,90	20,50	11,61	7,47	1,55
M38	5,80	12,66	4,51	4,48	1,01
M39	7,30	19,79	10,92	8,83	1,24
M40	6,90	17,03	8,19	7,47	1,10
M41	5,05	7,06	2,52	2,98	0,85
M42	5,00	8,31	3,44	2,89	1,19
M43	6,20	11,53	5,53	5,45	1,01
M44	6,90	13,65	6,99	7,47	0,94
M45	5,95	9,00	3,02	4,83	0,63
M46	6,70	19,69	8,98	6,85	1,31
M47	5,40	9,67	3,45	3,63	0,95
M48	6,30	15,84	6,74	5,71	1,18
M49	4,65	6,04	2,33	2,33	1,00
M50	6,00	8,01	3,55	4,95	0,72
M51	5,65	11,67	4,63	4,14	1,12
M52	5,75	15,00	4,14	4,36	0,95
M53	5,75	10,39	4,42	4,36	1,01
M54	5,95	11,04	5,49	4,83	1,14
M55	5,30	9,08	3,76	3,43	1,10
M56	5,10	10,44	4,20	3,06	1,37
M57	5,95	9,44	4,12	4,83	0,85
M58	4,80	8,36	2,63	2,56	1,03
M59	5,00	7,94	2,96	2,89	1,02
M60	6,30	13,41	6,35	5,71	1,11
M61	5,00	7,29	2,49	2,89	0,86
M62	5,15	7,30	3,05	3,15	0,97
M63	6,90	23,32	10,82	7,47	1,45
M64	5,35	7,26	3,22	3,53	0,91
M65	7,50	30,45	8,45	9,56	0,88
M66	5,15	8,81	3,19	3,15	1,01
M67	5,20	7,30	3,12	3,24	0,96
M68	4,20	4,95	1,88	1,73	1,09
M69	2,60	1,04	0,43	0,42	1,03
M70	4,65	8,03	1,85	2,33	0,79
M71	6,25	14,56	7,74	5,58	1,39
Média	6,00	13,00	5,41	5,26	1,03
Desvio padrão	0,93	5,36	2,61	2,21	0,24

Mexilhão <i>Perna perna</i>					
Amostra (organismo nº)	Comprimento (cm)	Massa (g)		Massa esperada	Fator de condição
		Com casca	Sem casca		
M1	-	-	-		
M2	9,20	34,38	12,14	15,98	0,76
M3	6,60	17,71	8,20	7,78	1,05
M4	7,20	26,96	11,51	9,40	1,22
M5	6,20	20,32	9,69	6,80	1,42
M6	7,40	21,38	10,91	9,97	1,09
M7	6,70	18,74	6,95	8,04	0,86
M8	6,30	17,93	10,21	7,04	1,45
M9	6,70	14,87	5,88	8,04	0,73
M10	7,55	24,16	13,33	10,41	1,28
M11	6,70	16,23	5,68	8,04	0,71
M12	6,70	25,22	10,27	8,04	1,28
M13	7,30	32,47	15,25	9,68	1,58
M14	7,70	25,27	8,94	10,87	0,82
M15	7,70	18,37	5,86	10,87	0,54
M16	7,60	25,30	10,08	10,56	0,95
M17	7,40	23,11	9,30	9,97	0,93
M18	7,70	24,62	9,14	10,87	0,84
M19	7,35	21,51	8,21	9,83	0,84
M20	7,70	28,99	10,64	10,87	0,98
M21	7,20	23,71	9,41	9,40	1,00
M22	8,35	30,56	12,24	12,95	0,94
M23	7,20	23,48	10,28	9,40	1,09
M24	7,35	23,32	9,20	9,83	0,94
M25	8,30	26,99	11,18	12,78	0,87
M26	8,30	31,05	13,37	12,78	1,05
M27	9,30	33,59	13,24	16,35	0,81
M28	7,25	33,00	12,80	9,54	1,34
M29	8,30	32,69	11,68	12,78	0,91
M30	8,20	22,13	8,08	12,45	0,65
M31	8,75	30,25	10,33	14,33	0,72
M32	8,70	28,11	12,80	14,15	0,90
M33	8,70	36,65	15,87	14,15	1,12
M34	9,75	42,41	17,47	18,11	0,96
M35	8,45	26,26	7,97	13,29	0,60
M36	7,70	26,54	11,42	10,87	1,05
M37	8,75	47,07	22,19	14,33	1,55
M38	9,20	45,30	21,63	15,98	1,35
M39	9,30	35,84	12,37	16,35	0,76
M40	9,40	33,79	15,70	16,74	0,94
M41	8,60	33,51	17,89	13,80	1,30
M42	8,00	26,26	11,36	11,80	0,96
M43	8,15	26,50	10,98	12,29	0,89
M44	7,45	21,80	7,98	10,12	0,79
M45	7,80	32,48	13,28	11,17	1,19
M46	9,15	33,76	14,02	15,79	0,89
M47	9,00	35,42	13,02	15,23	0,85
M48	9,25	39,70	16,52	16,16	1,02
M49	9,00	40,50	18,75	15,23	1,23
M50	9,60	48,96	20,18	17,52	1,15
M51	9,70	42,35	19,79	17,91	1,10
M52	9,80	46,83	20,86	18,32	1,14
M53	9,65	53,21	27,47	17,72	1,55
M54	10,00	45,88	20,40	19,14	1,07
M55	10,80	50,98	23,19	22,60	1,03
M56	9,40	33,60	14,04	16,74	0,84
M57	9,80	50,17	24,08	18,32	1,31
M58	9,85	55,18	25,12	18,52	1,36
M59	10,00	49,29	20,60	19,14	1,08
M60	10,40	49,88	22,47	20,83	1,08
M61	10,60	57,23	26,54	21,71	1,22
M62	8,70	38,75	17,11	14,15	1,21
M63	9,00	32,41	13,63	15,23	0,89
M64	10,30	35,15	12,32	20,40	0,60
M65	10,60	47,88	20,66	21,71	0,95
M66	9,20	44,19	19,44	15,98	1,22
M67	9,30	38,17	16,63	16,35	1,02
M68	9,80	49,04	23,88	18,32	1,30
M69	10,20	46,56	19,28	19,97	0,97
M70	10,10	42,23	17,27	19,55	0,88
M71	9,40	36,95	14,21	16,74	0,85
M72	10,40	46,265	21,65	20,83	1,04
Média	8,58	33,82	14,45	14,07	1,03
Desvio padrão	1,20	10,80	5,47	4,15	0,23

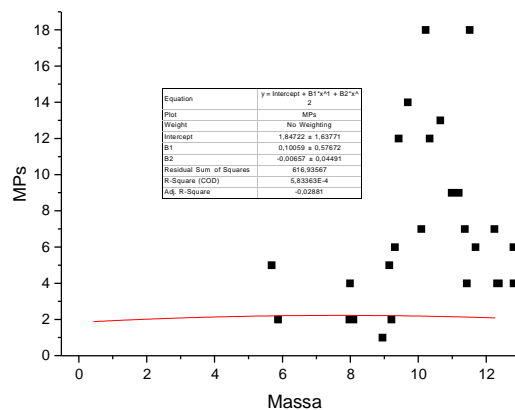
APÊNDICE 5 – Correlação

Massa dos organismos e quantidade de microplásticos – OriginLab (2021)

M. galloprovincialis

Statistics

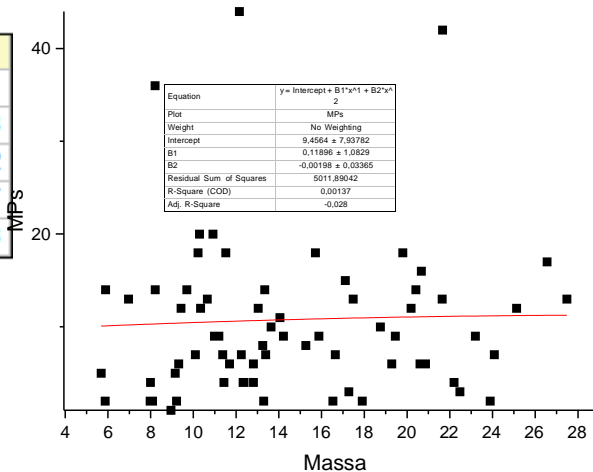
	MPs
Number of Points	71
Degrees of Freedom	68
Residual Sum of Squares	616,93567
R-Square (COD)	5,83363E-4
Adj. R-Square	-0,02881



P. perna

Statistics

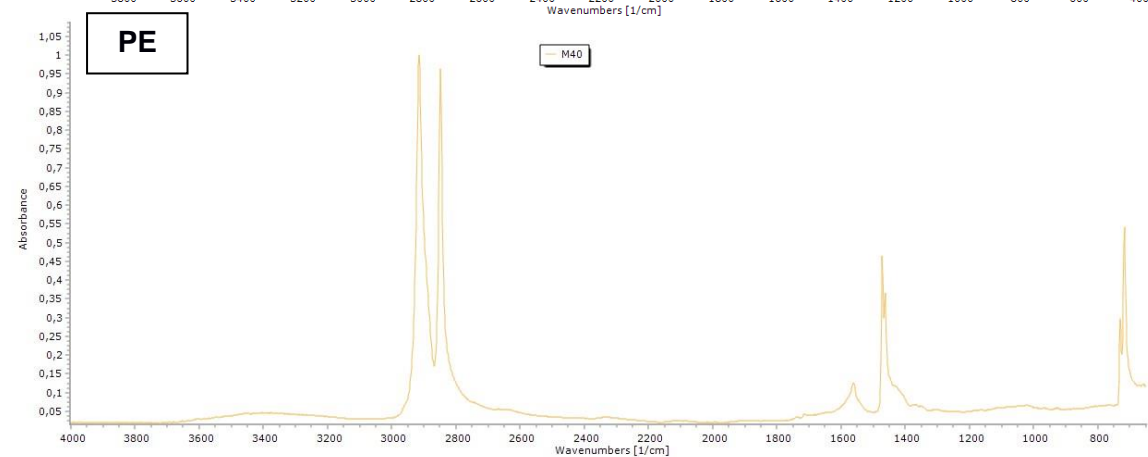
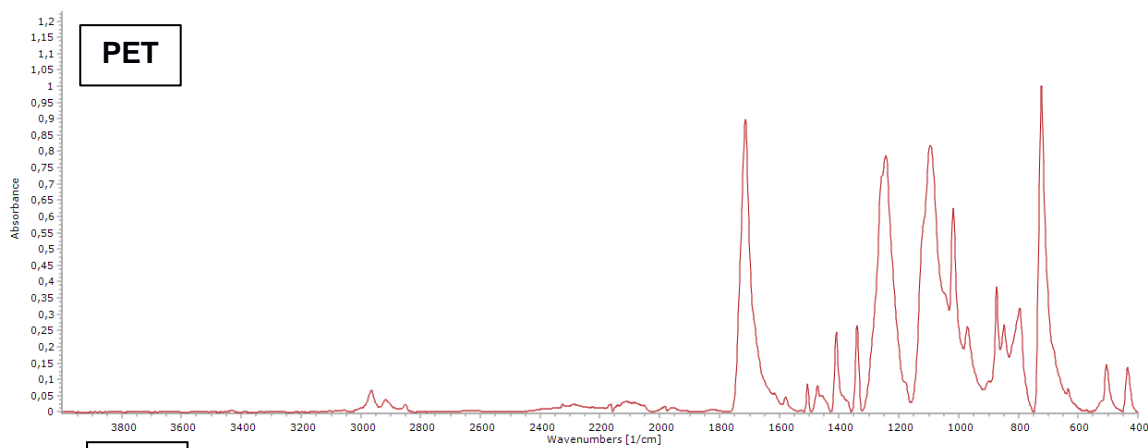
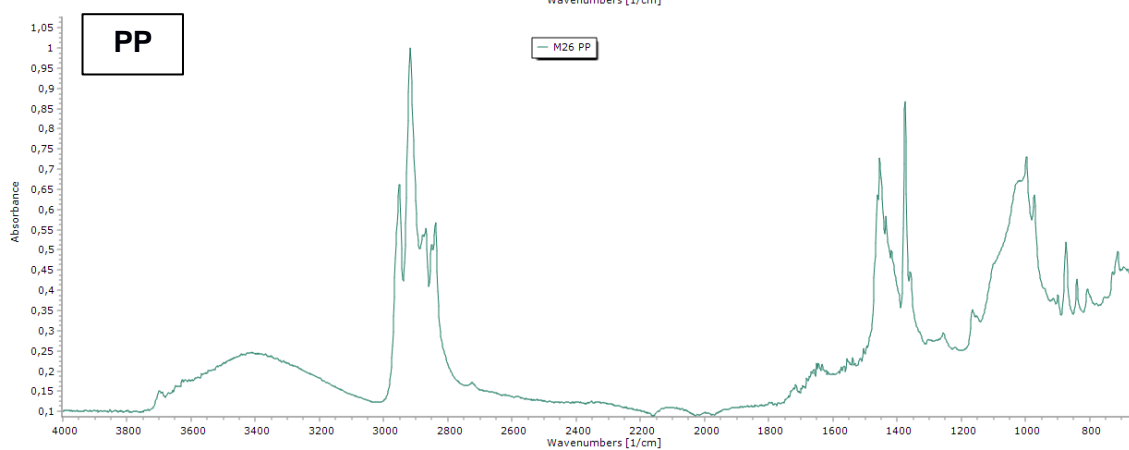
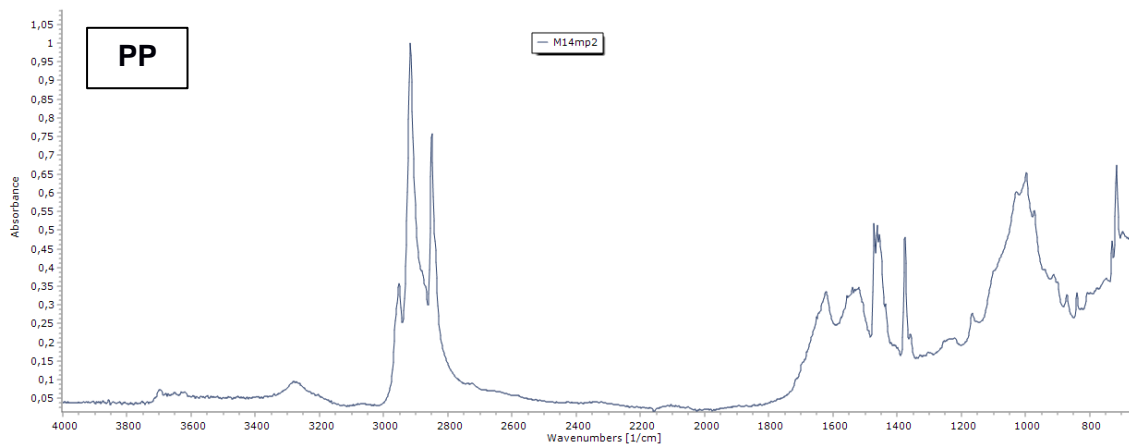
	MPs
Number of Points	71
Degrees of Freedom	68
Residual Sum of Squares	5011,89042
R-Square (COD)	0,00137
Adj. R-Square	-0,028

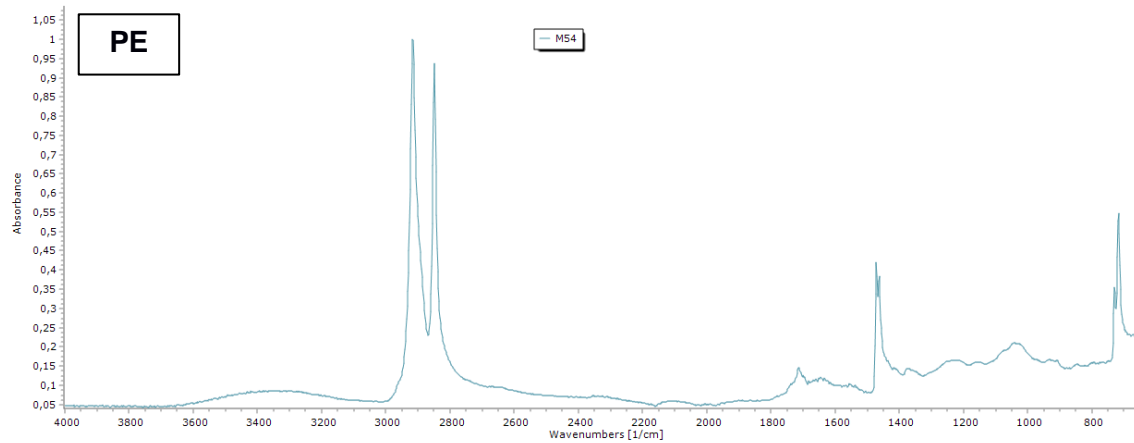
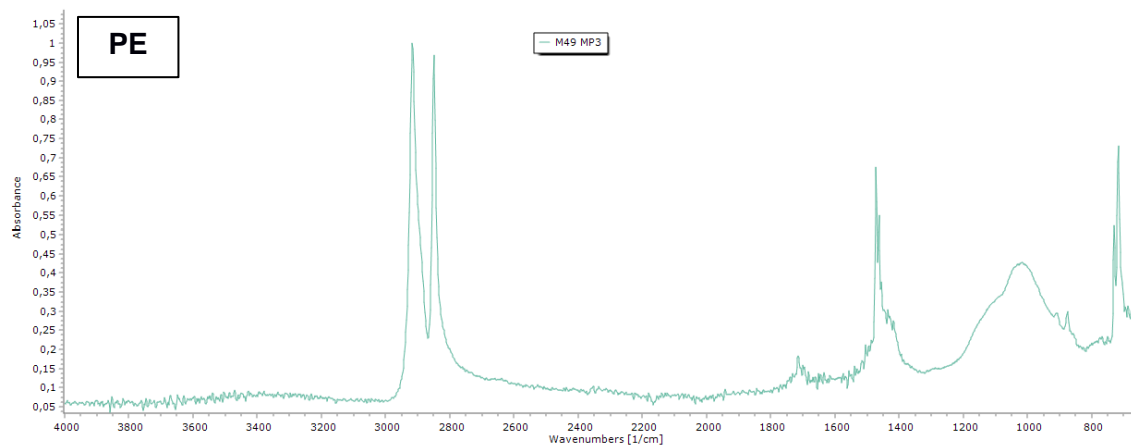


ANEXO 1 – Microplásticos em mexilhões

Valores de moluscos ingeridos por pessoa no ano de 2018 (FAOSTAT, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FBS>).

Domain Code	Domain	Area Code (FAO)	Area	Element Code	Element	Item Code	Item	Year Code	Year	Unit	Value	Flag	Flag De
FBS	New Food Balances	21	Brazil	645	Food supply quantity (kg/capita/yr)	2767	Molluscs, Other	2018	2018	kg	0.16	Fc	Calculat
FBS	New Food Balances	174	Portugal	645	Food supply quantity (kg/capita/yr)	2767	Molluscs, Other	2018	2018	kg	3.98	Fc	Calculat

ANEXO 2 – Espectros ATR-FTIR dos mexilhões *M. galloprovincialis*



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.